

Untersuchung der Spinvalenztheorie
am Beispiel von Molekülen AH_n

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Ekkehard Frenkel
aus Waldsteinberg

Frankfurt am Main, 1968

Untersuchung der Spinvalenztheorie
am Beispiel von Molekülen AH_n

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Ekkehard Frenkel
aus Waldsteinberg

Frankfurt am Main, 1968



Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. W. Martienssen

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. K.H. Hansen

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545303_0034

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Spinvalenztheorie
3. Vorbemerkungen zu den Rechnungen
 - A) Termfunktionen der Atome
 - B) Eigenschaften der Spinprojektionsoperatoren
 - C) Verallgemeinerung von Coulomb- und Austauschintegralen
4. Ergebnisse der Rechnungen
 - A) Moleküle AH
 - B) Moleküle AH_2
 - C) Moleküle AH_3 und AH_4
 - D) Zusammenfassung
5. Spinvalenztheorie und Geometrie von Molekülen AH_n
 - A) Vergleich mit den Vorhersagen von Hansen
 - B) Einfluß höherer Austauschintegrale und abgeschlossener Schalen
 - C) Struktur höherer Multipletts
6. Vor- und Nachteile der Spinvalenztheorie

Mathematischer Anhang

1. Schema zur Berechnung der Matrixelemente des Operators V
2. Organisation des Rechenprogramms

Abbildungen 1 - 18

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Die wellenmechanische Behandlung des Wasserstoffmoleküls durch Heitler und London (1) läßt sich für kompliziertere molekulare Gebilde auf zwei Weisen verallgemeinern. Der eine Weg führt zur Theorie der Valenzstrukturen (VB-Methode), der andere zur Spinvalenztheorie. Im Gegensatz zur heute für quantenchemische Rechnungen fast ausschließlich benutzten Theorie der Molekülorbitale (MO-Theorie) spielt in diesen beiden Methoden der Aufbau eines Moleküls aus atomaren Bestandteilen eine wesentliche Rolle. Damit kommen sie der Betrachtungsweise des Chemikers entgegen und sind für qualitative oder semiquantitative Deutungen einer großen Zahl chemischer Phänomene besonders geeignet. In der Entwicklung der Quantenchemie haben beide Methoden eine bedeutende Rolle gespielt.

Während die VB-Theorie in ihrer einfachsten Form eine Zwitterstellung zwischen den Theorien unabhängiger Teilchen und unabhängiger Paare einnimmt, ist die Spinvalenztheorie eine echte Mehrelektronentheorie. Die Valenzstrukturen werden aus den Termfunktionen freier Atome oder Ionen aufgebaut. Dadurch erhält man eine gute Näherung für die Eigenfunktionen schwach gekoppelter Systeme, bei denen die Elektronenhüllen der Atome innerhalb des Moleküls nur wenig überlappen, eine Bedingung, die sicher nicht für die Gleichgewichtsabstände der Atomkerne in stabilen Molekülen zutrifft. Trotzdem gelang es Heitler, grundlegende Züge der chemischen Bindung im Begriffssystem der Spinvalenztheorie zu erklären (2). Einige Unklarheiten hinsichtlich der Rolle angeregter Atomterme beseitigte Nordheim-Pöschl (3). In einem Punkt schien die Spinvalenztheorie der VB- und MO-Methode unterlegen zu sein: Die geometrische Struktur kleiner Moleküle - insbesondere von Hydriden vom Typ AH_n - ließ sich anscheinend nicht in der einfachsten Form der Theorie bestimmen. Van Vleck nannte sie deshalb eine "non directional theory of valence" (4). Daß es sich hier um einen Irrtum

handeln muß, der auf zu großen Vereinfachungen in den Rechnungen beruht, wurde durch eine Reihe von Veröffentlichungen von Artmann klar (5). Danach lassen sich die Richtungseigenschaften der Bindungen in einfachen Molekülen in der Spinvalenztheorie durch energetische Argumente erklären, während in der VB- und MO-Methode zusätzliche Annahmen gemacht werden müssen, die sich quantenmechanisch nicht begründen lassen.

In den letzten Jahren haben sich noch einmal Hansen (6,7) und Heitler (8) mit der Theorie der Spinvalenz beschäftigt. Nach wie vor fehlt eine rigorose quantitative Untersuchung dieser Methode. Bis jetzt stützten sich alle Vorhersagen entweder auf gruppentheoretische Argumente oder auf eine unübersehbare Fülle von Vereinfachungen, von denen sich viele gar nicht, andere nur in Grenzfällen rechtfertigen lassen.

In dieser Arbeit soll deshalb anhand der Moleküle AH_n ($A=Be, B, C, N, O, F; n=1, 2, 3, 4$) mit einem Minimum an Vereinfachungen, die nur die Form der Atomtermfunktionen betreffen, untersucht werden, inwieweit sich im Rahmen der Spinvalenztheorie Bindung und geometrische Struktur von kleinen Molekülen bestimmen lassen.

2. Spinvalenztheorie

Die Grundlagen der Spinvalenztheorie sind in dem bereits erwähnten Übersichtsartikel von Heitler (2) ausführlich dargestellt. Hier soll in einer etwas abgeänderten Formulierung nur das beschrieben werden, was für ein Verständnis der nachfolgenden Rechnungen benötigt wird, und zwar anhand eines zweiatomigen Moleküls.

A, B seien Atome mit resp. N_A und N_B Elektronen, $N=N_A+N_B$. Wir betrachten das Molekül AB bei festgehaltenem Abstand R der zwei Atomkerne (Born-Oppenheimer Näherung). Bei Beschränkung auf leichte Atome können relativistische Effekte vernachlässigt werden. Die Terme der freien Atome und des Moleküls lassen sich dann nach ihren Transformations-

verhalten bezüglich der Symmetrioperationen im Orts- und Spinraum charakterisieren. Die Moleküleigenfunktionen des Moleküls in antisymmetrische Produkte von Atomtermfunktionen über. Effektiv wirksam (im Sinne nicht zufälliger Entartung) sind nur noch Quantenzahlen, die sich auf jedes isolierte Atom beziehen. Dies führt im allgemeinen zu einer systematischen Erklärung der Moleküleigenfunktionen bezüglich Transformationen im Orts- und Spinraum und bezüglich der Permutationen von Elektronen. Aufgrund der letzten Eigenschaft kann man den Atomen bestimmte Elektronen zuordnen und die Molekülfunktion als Produkt von Atomtermfunktionen schreiben. Eine entsprechende Zuordnung im Hamiltonoperator H spaltet diesen auf in atomare Bestandteile H_A , H_B und in eine intermolekulare Wechselwirkung V . Geht man umgekehrt von getrennten Atomen aus und betrachtet V bei Verringerung von R als Störoperator, dann bewirkt V eine Aufspaltung der für $R \rightarrow \infty$ entarteten Zustände. Diese Aufspaltung gilt in der Theorie der Spinvalenz als Grundlage der chemischen Bindung. Die Aufhebung räumlicher Entartung spielt dabei keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Energetisch wichtig ist die Aufhebung der Spinentartung wegen der für antisymmetrische Wellenfunktionen bekannten Kopplung zwischen Spinquantenzahl und Transformationsverhalten des räumlichen Anteils der Funktion bei Permutationen von Elektronen (12). Aus diesem Grunde werden wir an vielen Stellen Termfunktionen von Atomen und Molekülen nur durch ihre Spinquantenzahlen S_A, M_A, S_B, M_B bzw. S und M kennzeichnen und räumliche Entartung nicht berücksichtigen.

Bezeichnung: $\psi_A(S_A, M_A), \psi_B(S_B, M_B)$ Termfkt. der Atome A, B

$$H_O = H_A + H_B$$

$\sigma(I, J, K, \dots)$ Permutationsgruppe der Elemente $I, J, K, \dots$

Für $R \rightarrow \infty$ hat die i 'te Eigenfunktion des Moleküls AB mit dem richtigen Transformationsverhalten bezüglich Permutations-, Raum- und Spingruppe die Form:

$$2.1 \quad \psi_i(\Gamma, \gamma, S, M) = \Omega \theta_{\Gamma, \gamma} \theta_{S, M} \psi_A^i(S_A, M_A) \psi_B^i(S_B, M_B)$$

Dabei sind $\theta_{\Gamma,\gamma}$ und $\theta_{S,M}$ Projektionsoperatoren im Orts- bzw. Spinraum mit den für diese Klasse von Operatoren typischen Eigenschaften

$$2.2 \quad \theta^2 = \theta$$

$$2.3 \quad \theta(1-\theta) = 0$$

$$2.4 \quad \theta^\dagger = \theta$$

Ω , der Antisymmetrieoperator, ist bis auf einen numerischen Faktor ebenfalls ein Projektionsoperator. Wegen der Antisymmetrie von ψ_A und ψ_B genügt hier für Ω die reduzierte Form

$$2.5 \quad \Omega = (N_A!N_B!/N!)^{1/2} \sum_Q \text{sign}(Q) \cdot Q$$

wobei die Permutationsoperatoren Q alle Nebenklassenrepräsentanten von $\sigma(1,2,\dots,N_A) \times \sigma(N_A+1,\dots,N)$ in $\sigma(1,2,\dots,N)$ durchlaufen. Anwendung von $\theta_{S,M}$ auf $\psi_A \cdot \psi_B$ ergibt ($M=M_A+M_B$)

$$2.6 \quad \theta_{S,M} \psi_A(S_A, M_A) \psi_B(S_B, M_B) =$$

$$f \cdot \sum_{c(S, S_A, M'_A, S_B, M'_B)} c(S, S_A, M'_A, S_B, M'_B) \psi_A(S_A, M'_A) \psi_B(S_B, M'_B)$$

$$M'_A + M'_B = M$$

f ist ein numerischer Faktor, die $c(S, S_A, M'_A, S_B, M'_B)$ sind Vektorkopplungskoeffizienten.

Nach Heitler ist die Störenergie aufgrund des Operators V in erster Ordnung durch

$$2.7 \quad \epsilon_i(S) = \frac{\langle \psi_i(S, M) | V | \theta_{S,M} \psi_A^i \psi_B^i \rangle}{\langle \psi_i(S, M) | \theta_{S,M} \psi_A^i \psi_B^i \rangle}$$

gegeben. Zu dem gleichen Ausdruck kommt Moffitt (9) in der ursprünglichen Formulierung seiner Methode "atoms in molecules" (AIM). Die Theorie läßt sich erweitern, indem man nicht nur je eine, sondern verschiedene Termfunktionen der getrennten Atome berücksichtigt und eine Konfigurations-

wechselwirkung zwischen den so entstandenen Valenzstrukturen durchführt. Wir folgen dabei dem Vorgehen von Moffitt.

Bezeichnung: $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$

$$V_{ij} = (N! / (N_A! N_B!))^{1/2} \langle \Theta_{\Gamma, \gamma} \psi_i | V | \Theta_{S, M} \psi_A^j \psi_B^j \rangle$$

E_A^i, E_B^i sind Eigenwerte der Atomtermfunktionen, aus denen ψ_i gebildet wird

$$E_{ij} = \delta_{ij} (E_A^i + E_B^i)$$

Die Operatoren Ω , $\Theta_{\Gamma, \gamma}$ und $\Theta_{S, M}$ sind mit dem Hamiltonoperator vertauschbar. Für die Berechnung der Matrixelemente von H läßt sich der Aufbau der Basisfunktionen aus Atomtermfunktionen hilfreich verwenden. Unter Berücksichtigung von $\Omega \psi = (N! / (N_A! N_B!))^{1/2} \psi$ und $H_O \psi_A^i \psi_B^i = E_{ii} \psi_A^i \psi_B^i$ gilt:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \\ 2.8 \quad &= (N! / (N_A! N_B!))^{1/2} \langle \Theta_{\Gamma, \gamma} \psi_i | H_O + V | \Theta_{S, M} \psi_A^j \psi_B^j \rangle \\ &= S_{ij} E_{jj} + V_{ij} \end{aligned}$$

bzw. in Matrixschreibweise

$$2.9 \quad \underline{H} = \underline{S} \underline{E} + \underline{V}$$

Während $\underline{H}$ hermitesch ist, trifft dies nicht für die beiden Summanden auf der rechten Seite von 2.9 zu. Man kann dies jedoch durch eine symmetrische Schreibweise erreichen.

$$2.10 \quad 2\underline{H} = \underline{H} + \underline{H}^\dagger = (\underline{S} \underline{E} + \underline{E} \underline{S}) + (\underline{V} + \underline{V}^\dagger)$$

Gleichung 2.9 und 2.10 sind äquivalent. Sie gelten nur dann exakt, wenn als Atomtermfunktionen die Lösungen der nicht-relativistischen Schrödingergleichung verwendet werden. Diese stehen aber nur für Einelektronenatome und -ionen zur Verfügung. Moffitt schlug deshalb vor, für die Diagonalelemente von $\underline{E}$ experimentell bestimmte Termenergien der Atome zu verwenden und die Matrixelemente von $\underline{V}$ und $\underline{S}$ mit Hilfe guter Näherungsfunktionen für ψ_A und ψ_B (z.B. SCF-Funktionen) zu berechnen. Bezeichnet die Tilde Matrixelemente über Näherungsfunktionen, dann geht 2.10 über in

$$2.11 \quad 2\tilde{\underline{H}} = (\tilde{\underline{S}} \underline{E} + \underline{E} \tilde{\underline{S}}) + (\tilde{\underline{V}} + \tilde{\underline{V}}^\dagger)$$

Dies ist die Grundgleichung der AIM-Methode und nach unserer Meinung die konsequente Verallgemeinerung des störungstheoretischen Ansatzes 2.7 von Heitler. Heitler und Nordheim-Pöschl haben die aus 2.9 folgende Gleichung für Konfigurationswechselwirkung verwendet, jedoch ist dann $\tilde{H}$ im allgemeinen nicht hermitesch. Es gibt zahlreiche Modifikationen von 2.11, mit deren Hilfe die Konvergenz der Entwicklung durch den Einschluß ionischer Termfunktionen beschleunigt werden soll (10). Mathematische Schwierigkeiten bei der Berechnung von $\tilde{V}$ haben bis jetzt die direkte Anwendung von 2.11 auf Systeme mit mehr als sechs Elektronen verhindert. Diese Schwierigkeiten lassen sich zu einem großen Teil durch ein im Anhang beschriebenes Verfahren eliminieren.

Heitler vereinfacht die Theorie, indem er zunächst nur die Valenzelektronen der Atome berücksichtigt. Dann lassen sich die Termfunktionen als Produkt einer antisymmetrischen Ortsfunktion R und einer Spinfunktion η schreiben.

$$\begin{aligned} \psi_A(S_A, M_A) &= R_A \eta(S_A, M_A) \\ 2.12 \quad \psi_B(S_B, M_B) &= R_B \eta(S_B, M_B) \end{aligned}$$

Matrixelemente von $\tilde{V}$ (wir lassen von jetzt an die Tilde bei $\underline{S}$ und $\underline{V}$ weg, da sich alles Folgende auf Näherungsfunktionen bezieht) bestehen unter dieser Voraussetzung aus einer Summe von Gliedern $\langle Q R_A R_B | V | R_A R_B \rangle f(Q, S, S_A, S_B)$, wobei die Faktoren f mit Hilfe gruppentheoretischer Methoden bestimmt werden können. Analoges gilt für $\underline{S}$. Die Integrale im Ortsraum werden nach dem Operator Q klassifiziert. Die Identität $Q=E$ ergibt das Coulombintegral, einfacher Austausch zwischen den Systemen A und B ($Q=P_{AB}$) führt zu dem einfachen Austauschintegral und entsprechend n -facher Austausch zu Austauschintegralen der Ordnung n . Ist die Überlappung zwischen den Funktionen R_A und R_B klein, dann können höhere Austauschintegrale vernachlässigt werden. Für das zweiatomige Molekül AB erhält man unter diesen Voraussetzungen die Störenergie (nach 2.7)

$$2.13 \quad \epsilon(S) = \frac{A_0 + P_S A_1}{1 + P_S U_1}$$

mit $A_0 = \langle R_A R_B | V | R_A R_B \rangle$ Coulombintegral

$A_1 = \langle P_{AB} R_A R_B | V | R_A R_B \rangle$ einfaches Austauschintegral

$$U_1 = \langle P_{AB} R_A R_B | R_A R_B \rangle \quad \text{Überlappungskorrektur}$$

$$P_S = (S_A - S_B)^2 + S_A + S_B - S(S+1)$$

$S_A + S_B - S$ wird als die Zahl der Bindungen zwischen A und B bezeichnet. Die größte Energieerniedrigung erfährt nach 2.13 bei negativem Austauschintegral der Term mit der niedrigsten Multiplizität, das ist der Zustand mit der größten Zahl von Bindungen zwischen den beiden Atomen. Im allgemeinen sind A_0 und A_1 negativ, $|A_0|$ kleiner als $|A_1|$ und U_1 klein und positiv. Die Berücksichtigung innerer Schalen führt nach Heitler nur zu einem positiven Beitrag für das Coulombintegral und ändert deshalb nichts an der Formel 2.13. Dies gilt aber nur, wenn die Antisymmetrie zwischen den Valenzelektronen und inneren Schalen vernachlässigt wird, und ist deshalb neben dem Verzicht auf höheren Austausch eine zusätzliche Näherung.

Bei mehratomigen Molekülen können aus je einem Term der beteiligten Atome mehrere linear unabhängige Zustände des Moleküls mit den gleichen Quantenzahlen entstehen. Gleichung 2.1 ist deshalb entsprechend abzuändern

$$2.1a \quad \psi_i^{gk}(\Gamma, \gamma, S, M) = \Omega \theta_{\Gamma, \gamma}^g \theta_{S, M}^k \psi_A \psi_B \dots \psi_T$$

Projektionsoperatoren mit verschiedenen Indizes sollen auf zueinander orthogonale Teilräume projizieren. Bereits in nullter Näherung (nur ein Term an jedem Atom wird berücksichtigt) ist jetzt die Lösung eines Säkularproblems nötig. Heitler setzt Coulomb- und Austauschintegrale additiv aus entsprechenden Integralen der beteiligten Atompaare zusammen. Die Matrixelemente von $\underline{S}$ und $\underline{V}$ haben eine ähnlich einfache Form wie in 2.13.

Es zeigt sich, daß ein Atom mit einem Term der Multiplizität $2S+1$ maximal $2S$ Bindungen eingehen kann. Demnach ist nicht immer der Grundzustand eines Atoms für die Bindung entscheidend. Zum Beispiel kann die Bindigkeit 4 des Kohlenstoffatoms nur durch den 5S_u Term erklärt werden, der circa 0.15 at.E. über dem Grundzustand 3P_g liegt. Unklar bleibt bei Heitler, woraus die geometrische Struktur einer Verbindung resultiert. Die von ihm vorgenommenen Vernachlässigungen

bewirken in der einfachsten Form der Theorie (ohne Konfigurationswechselwirkung) zum Beispiel bei den Hydriden AH_n stets eine Struktur mit maximalem Abstand zwischen den H-Atomen. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten. Der für die Bindung zuständige Term von A (4S_u von N, 3P_g von O) ist nicht gleichzeitig entscheidend für die Struktur, man muß deshalb eine Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus anderen Termen von A ($^2D_u, ^2P_u$ von N, $^1D_g, ^1S_g$ von O) durchführen, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten (NH_3 pyramidal, OH_2 stark gewinkelt); oder die Struktur wird durch die von Heitler vernachlässigten Größen bestimmt. Überlegungen von Artmann (5) und Hansen (6) machen die zweite Möglichkeit wahrscheinlich, so daß die Terme höchster Multiplizität von A genügen, um Bindung und Struktur der Hydride AH_n zu erklären.

Eine Erweiterung des Heitlerschen Ansatzes der Trennung von Integralen in orts- und spinabhängige Komponenten würde bei exakter Berücksichtigung aller höheren Austauschintegrale einer spinfreien Formulierung der Quantenmechanik entsprechen, wie sie von Matsen (11) und Kotani (12) vorgeschlagen wurde. Dabei entstehen Formeln für $\epsilon(S)$ mit einer großen Zahl von Gliedern, die für sich genommen keine physikalische Bedeutung haben. Die Resultate werden unübersichtlich und sind schlecht zu interpretieren (13). Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man die Störenergie direkt berechnet, ohne auf eine Klassifizierung von Teilbeiträgen nach Permutationsoperatoren zu achten.

3. Vorbemerkungen zu den Rechnungen

A) Termfunktionen der Atome

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, kennt man nur für Wasserstoff und wasserstoffähnliche Ionen die exakten Lösungen der nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Für einige kleine Atome gibt es zwar ausgezeichnete Näherungsfunktionen, die mehr als 99% der Korrelationsenergie liefern, aber ihre Verwendung in mehratomigen Molekülen würde einen immensen

rechnerischen Aufwand erfordern, der in vielen Fällen die Kapazität der heute zur Verfügung stehenden Computer übersteigt. Es ist deshalb notwendig, nach Näherungsfunktionen zu suchen, bei denen ein vernünftiger Kompromiß zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit beim Übergang von 2.10 zu 2.11 geschlossen werden kann. Hierbei kommt uns die Gestalt des Operators V zur Hilfe. Bezüglich der Elektronen in einem Atomterm hat V die Form eines Einelektronenoperators. Deshalb spielen in den Matrixelementen Mehrteilchenkorrelationen innerhalb der Termfunktionen eine untergeordnete Rolle. Wichtig ist die Elektronendichte. Aus diesem Grunde sollten SCF-Funktionen für die Atomterme keine wesentliche Einschränkung der Genauigkeit bedeuten.

Man findet in der Literatur SCF-Funktionen für leichte Atome in numerischer und analytischer Form, letztere entweder als Linearkombinationen von Slaterfunktionen oder von Gaußfunktionen. Die Genauigkeit der Funktionen nimmt in dieser Reihenfolge ab, ebenfalls, aber in weit stärkerem Maße, die mathematischen Schwierigkeiten und der Zeitbedarf bei Verwendung dieser Orbitale in Rechnungen an mehratomigen Molekülen. In einer früheren Arbeit (13) wurde von Rechnungen an CH , CH_2 , NH und NH_2 berichtet, bei denen die SCF-Orbitale durch einfache Slaterfunktionen approximiert wurden. Der Aufwand bei der Berechnung der Mehrzentrenintegrale in dieser Basis veranlaßte uns, in der jetzigen erweiterten Untersuchung die SCF-Orbitale von Huzinaga (14) zu verwenden, und zwar den von ihm mit (9,5) bezeichneten Satz. Es handelt sich dabei um SCF-Funktionen für die Grundzustände der Atome bis einschließlich Neon, bei denen die $1s$ - und $2s$ -Orbitale durch je neun reine Gaußfunktionen $\exp(-ar^2)$, die $2p_i$ -Orbitale durch je fünf Funktionen vom Typ $x_i \exp(-ar^2)$ dargestellt werden. Exponenten und lineare Koeffizienten sind voneinander unabhängig optimiert. Mit diesen Funktionen erhält man bezüglich der Energie die Genauigkeit der Doppel-Zetafunktionen von Clementi (15). Für angeregte Terme der Atome werden hier die gleichen Orbitale verwendet wie für die Grundzustände. Bei Beryllium hat der Grundzustand 1S die Konfiguration $(1s)^2(2s)^2$. $2p$ -Orbitale fehlen deshalb in den Tabellen von Huzinaga, werden aber für den angeregten 3P_u Zustand benötigt. Die Exponenten und

Koeffizienten wurden durch Extrapolation aus den entsprechenden Werten der 2p-Orbitale von B, C und N gewonnen. Für die 1s-Funktion von Wasserstoff wird eine Darstellung durch drei Gaußfunktionen benutzt.

Bei Verwendung von SCF-Orbitalen vereinfachen sich die Termfunktionen der Atome zu einer Linearkombination von Heisenberg-Slater-Determinanten mit symmetriebedingten Faktoren.

$$3.1 \quad \Psi_A = \sum_i c_i \det(a_{i1}(1), a_{i2}(2), \dots, a_{iN_A}(N_A))$$

a_{ij} sind Spinorbitale. Besteht die Funktion aus nur einer Determinante, wird der Index i fortgelassen. Die Berechnung der Matrixelemente von H führt auf Integrale

$$3.2 \quad \langle \det(a_{i1}(1), \dots, a_{iN_A}(N_A), b_{j1}(N_A+1), \dots, b_{jN_B}(N)) | V | \det(a_{k1}(1), \dots, a_{kN_A}(N_A)) \det(b_{l1}(N_A+1), \dots, b_{lN_B}(N)) \rangle$$

und entsprechende Überlappungsintegrale.

B) Eigenschaften der Spinprojektionsoperatoren

Die Kopplung der Atomtermfunktionen zu Basisfunktionen des Moleküls mit den Quantenzahlen S und M führt in einigen Fällen zu Linearkombinationen von Heisenberg-Slater-Determinanten mit sehr vielen Gliedern (z.B. 70 für den Singlettzustand von CH_4 aus 5S_u von C und je einem 2S_g an den 4 Wasserstoffatomen). Die Berechnung eines Matrixelementes von V zwischen 2 Funktionen mit n bzw. m Komponenten erfordert die Auswertung von n*m Integralen vom Typ 3.2. Um die Rechnung zu beschleunigen, wäre ein Verfahren nützlich, bei dem die Zahl der benötigten Integrale proportional zu n oder m steigt. Eine solche Reduzierung ist durch konsequentes Ausnutzen von Eigenschaften der Spinprojektionsoperatoren $\theta_{S,M}^k$ fast immer möglich (man vergleiche ein hierzu ähnliches Verfahren in (16) für Ein-Elektronenmethoden). Die Quantenzahl M ist für das Folgende unerheblich und wird deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall. Von den beiden im Matrixelement auftretenden Basisfunktionen ψ_i, ψ_j hat mindestens eine die Eigenschaft, daß aus den beteiligten Atomtermfunktionen keine weitere linear unabhängige Funktion mit den gleichen Spinquantenzahlen gebildet werden kann. θ_S kann so gewählt werden, daß es auf den vollständigen Unterraum der Funktionen mit dem Spin S im Hilbertraum projiziert, d.h.

$$3.3 \quad \theta_S \psi(S) = \psi(S)$$

für jede Funktion mit dem Spin S , oder

$$3.4 \quad \theta_S \theta_S^k = \theta_S^k \theta_S = \theta_S^k$$

für jedes k . Zusätzlich gilt

$$3.5 \quad \Omega \theta_S = \theta_S \Omega$$

denn beide Operatoren in 3.5 projizieren auf den Teilraum antisymmetrischer Funktionen mit dem Spin S . Da V und θ_S vertauschbar sind, erhält man mit Hilfe der Eigenschaften 2.2, 2.4, 3.3 - 3.5 von θ_S

$$3.6 \quad \langle \Omega \theta_S^k \psi_A \psi_B | V | \theta_S \psi'_A \psi'_B \rangle = \langle \Omega \theta_S \psi_A \psi_B | V | \psi'_A \psi'_B \rangle$$

$$3.7 \quad \langle \Omega \theta_S \psi'_A \psi'_B | V | \theta_S^k \psi_A \psi_B \rangle = \langle \Omega \psi'_A \psi'_B | V | \theta_S^k \psi_A \psi_B \rangle$$

Damit ist erreicht, daß die Spinprojektoren in den Integralen nur noch einmal auftreten.

Ist die genannte Bedingung nicht erfüllt, d.h. sind k und j in $\langle \Omega \theta_S^k \psi_A \psi_B | V | \theta_S^j \psi'_A \psi'_B \rangle$ keine trivialen Indizes, dann läßt sich oft 3.6 bzw. 3.7 anwenden, indem man den Operator θ_S^k aufspaltet in

$$3.8 \quad \theta_S^k = \theta_S \theta^{k'}$$

und $\psi_A \psi_B$ in den obigen Formeln durch $\theta^{k'} \psi_A \psi_B$ ersetzt. Wegen 3.4 ist eine solche Zerlegung stets möglich ($\theta_S^k = \theta^{k'}$), sinnvoll aber nur dann, wenn es einen Operator $\theta^{k'}$ gibt, für den die Zahl der Komponenten in $\theta^{k'} \psi_A \psi_B \dots \psi_T$ kleiner ist als in $\theta_S^k \psi_A \psi_B \dots \psi_T$.

Für beide Fälle soll je ein Beispiel genannt werden. Bei dem bereits erwähnten Singlett von CH_4 lassen sich 3.3 und 3.7 unmittelbar anwenden, denn durch Kopplung eines Quintetts mit vier Dubletts entsteht genau ein Singlett. Bei geschickter Wahl der M_i Werte für die fünf Termfunktionen (für C $M=2$, für jedes H $M=-1/2$) hat die Molekülfunktion die Form $\Theta_{0,0}$ angewandt auf eine Slaterdeterminante. Aus den gleichen Termfunktionen entstehen vier Triplettfunktionen. Diese sind bereits vollständig durch die Kopplung der Spins der Wasserstoffatomterme gekennzeichnet. Während die Molekülfunktion für $M=1$ aus 48 Determinanten (Kopplung der Wasserstoffterme zu einem Triplett) bzw. 56 Determinanten (Kopplung zu einem Quintett) bestehen, genügen für die Funktionen mit dem Operator $\Theta^{k'}$ je vier (vergleiche mit Tabelle 1). Da es sich in allen Fällen um die gleichen Determinanten handelt, macht es hinsichtlich der Zahl der Integrale vom Typ 3.2 keinen Unterschied, ob eine oder alle vier Funktionen im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt werden. Bei Beteiligung aller vier Funktionen hat man wieder maximale Vereinfachung erreicht.

Orbitale von C: $1s=k$, $2s=s$, $2p_x=x$, $2p_y=y$, $2p_z=z$

Orbitale von H_i : $1s = h_i$

Spinorbitale: $\alpha\alpha=a$, $\alpha\beta=\underline{a}$

$$\Psi^i(1,1) = \Omega_{1,1} \Theta^i \det(k \underline{k} s z x y) \underline{h}_1 \underline{h}_2 \underline{h}_3 h_4$$

$$\text{mit } \Theta^i \det(k \underline{k} s z x y) \underline{h}_1 \underline{h}_2 \underline{h}_3 h_4 = \det(k \underline{k} s z x y) \cdot \{ a_{i1} \underline{h}_1 \underline{h}_2 \underline{h}_3 h_4 \\ + a_{i2} \underline{h}_1 \underline{h}_2 \underline{h}_3 \underline{h}_4 + a_{i3} \underline{h}_1 \underline{h}_2 h_3 h_4 + a_{i4} \underline{h}_1 \underline{h}_2 h_3 \underline{h}_4 \}$$

Werte von a_{ik} :	i / k	1	2	3	4
	1	1	1	1	1
	2	1	1	-1	-1
	3	1	-1	1	-1
	4	1	-1	-1	1

Tab. 1: Triplettfunktionen von CH_4

Die aufgezeigten Relationen gelten nicht nur für die Spinprojektoren. Unter der Voraussetzung

$$3.9 \quad V\theta_{\Gamma} = \theta_{\Gamma}V$$

können sie in völlig analoger Weise auch auf die Projektionsoperatoren im Ortsraum angewendet werden. In Molekülen mit äquivalenten Atomen ist 3.9 nicht erfüllt. Aber auch dann lassen sich fast gleichlautende Beziehungen ableiten, sofern man nach 2.8 berücksichtigt, daß die Operatoren $\theta_{\Gamma,\gamma}^{\sigma}$ stets auf die links vom Operator V stehende Funktion wirken.

C) Verallgemeinerung von Coulomb- und Austauschintegralen

Die in Abschnitt 2 abgeleiteten Formeln gelten auch für den Aufbau der Molekülfunktionen aus Termen von Teilmolekülen. Der Operator V ist dann entsprechend abzuändern. Bei Molekülen AH_n ist es nach Hansen (6) vorteilhaft, zunächst die Wasserstoffterme zu Funktionen ψ_{H_n} von H_n zu koppeln, und anschließend aus ψ_{H_n} und ψ_A Basisfunktionen von AH_n zu bilden. In dem wichtigen Spezialfall maximaler Multiplizität von ψ_{H_n} ($S=n/2$) lassen sich verallgemeinerte Coulomb- und Austauschintegrale definieren.

Die Terme maximaler Multiplizität von H_n können für große Abstände zwischen den Wasserstoffkernen durch

$$3.10 \quad \psi_{H_n}(n/2, -n/2) = \det(\underline{h}_1, \underline{h}_2, \dots, \underline{h}_n)$$

dargestellt werden. Kopplung mit $\psi_A(S_A, M_A)$ führt zu

$$3.11 \quad \begin{aligned} \psi(S, M_A - n/2) &= \Omega \theta_S \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \\ &= \Omega \sum_i c(S, i) \psi_A(S_A, M_A - i) \psi_{H_n}(n/2, -n/2 + i) \end{aligned}$$

Die Bedingungen für die Anwendung von 3.6 sind erfüllt.

$$3.12 \quad \begin{aligned} \langle \psi(S, M_A - n/2) | V | \theta_S \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \rangle &= \\ \langle \Omega \sum_i c(S, i) \psi_A(S_A, M_A - i) \psi_{H_n}(n/2, -n/2 + i) | V | \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \rangle \end{aligned}$$

Es bezeichne Q_j einen Permutationsoperator aus Ω , der j Elektronen von A und H_n vertauscht. Aus der Integration über die Spinkoordinaten der Teilchen N_A+1 bis N_A+n folgt

$$\begin{aligned} 3.13 \quad & \langle Q_j \psi_A(S_A, M_A - i) \psi_{H_n}(n/2, -n/2 + i) | V | \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \rangle \\ & = 0 \text{ für } i \neq j \end{aligned}$$

Sei $\{Q_j\}$ die Summe aller Q_j aus Ω mit festem j . Der Antisymmetrieoperator Ω läßt sich schreiben als

$$3.14 \quad \Omega = \sum_0^n (-1)^j \{Q_j\}$$

Durch Zusammenfassung der Gleichungen 3.11 - 3.14 erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} 3.15 \quad & \langle \{Q_j\} \theta_S \psi_A \psi_{H_n} | V | \theta_S \psi_A \psi_{H_n} \rangle = \\ & (-1)^j c(S, j) \langle \Omega \psi_A(S_A, M_A - j) \psi_{H_n}(n/2, -n/2 + j) | \\ & \quad V | \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \rangle \end{aligned}$$

Die linke Seite von 3.15 ist ein Austauschintegral j 'ter Ordnung im Orts-Spinraum. Durch Anpassen einiger Konstanten an die Nomenklatur von Heitler haben die verallgemeinerten Coulomb- und Austauschintegrale die Form

$$\begin{aligned} 3.16 \quad & \bar{A}_i = (-1)^i \left[\begin{pmatrix} S_A \\ S_A - i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n/2 \\ n/2 - i \end{pmatrix} \right]^{-1/2} \\ & \langle \Omega \psi_A(S_A, M_A - i) \psi_{H_n}(n/2, -n/2 + i) | V | \psi_A(S_A, M_A) \psi_{H_n}(n/2, -n/2) \rangle \end{aligned}$$

Hat A keine abgeschlossenen Schalen, gehen die Integrale $\bar{A}_i$ in die entsprechenden Größen A_i von Heitler über. Die Funktionen $\varepsilon_S(\bar{A}_i)$ haben die gleiche Form wie $\varepsilon_S(A_i)$, nur sind im Gegensatz zur Formulierung von Heitler in $\varepsilon_S(\bar{A}_i)$ die abgeschlossenen Schalen exakt berücksichtigt.

3.15 und 3.16 gelten für alle Moleküle, die sich aus zwei Teilsystemen aufbauen lassen, von denen eins keine abgeschlossenen Schalen besitzt. 3.16 hat gegenüber der ursprünglichen Darstellung von Austauschintegralen durch Heitler rechen-

technische Vorteile. Das Auftreten des vollständigen Antisymmetrieoperators Ω erlaubt die unmittelbare Anwendung der Rechenregeln im Anhang. Erscheint statt dessen $\{Q_j\}$ wie in 3.15 und 2.13, geht die kompakte Determinantenschreibweise verloren. Die Auswertung der Integrale wird dadurch um ein Vielfaches schwieriger.

4. Ergebnisse der Rechnungen

Untersucht werden Zustände der Moleküle AH_n ($A=Be, B, C, N, O, F$), die aus den Termen maximaler Multiplizität von A entstehen. Stimmt dieser Term nicht mit dem Grundzustand überein, wird zusätzlich eine Konfigurationswechselwirkung mit entsprechenden Funktionen aus dem Grundzustand von A durchgeführt, um ein richtiges asymptotisches Verhalten der Energieflächen beim Übergang zu getrennten Atomen sicherzustellen. In einigen Fällen wird außerdem der Einfluß solcher Terme von A untersucht, die aus der Konfiguration des Grundzustandes entstehen. Die auftretenden Atomterme und ihr energetischer Abstand zum Grundzustand - sowohl der experimentell bestimmte (17), als auch der mit den hier verwendeten Gaußfunktionen berechnete - sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Größen werden stets in atomaren Einheiten angegeben.

Die schlechte Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Anregungsenergien bei Termen verschiedener Multiplizität liegt nicht an der hier verwendeten Darstellung der SCF-Funktionen durch Gaußorbitale, sondern tritt grundsätzlich in der Einteilchennäherung auf, da die Korrelation von Elektronen mit gleichem Spin in antisymmetrischen Funktionen von vornherein gut berücksichtigt ist (Fermi-Loch), die von Elektronen mit verschiedenem Spin dagegen nicht. Moffitt entwickelte die AIM-Methode speziell, um diesen Korrelationsfehler in den Atomen nicht in die Ergebnisse von Rechnungen an Molekülen zu übertragen (durch die Verwendung von experimentellen Termabständen).

Atom	Term	ΔE_{exp}	$\Delta E_{\text{Gauß}}$
Be	$1S_g (2s^2)$	-	-
	$3P_u (2s, 2p)$	.10015	.06356
B	$2P_u (2s^2, 2p)$	-	-
	$4P_g (2s, 2p^2)$	.13127	.08178
C	$3P_g (2s^2, 2p^2)$	-	-
	$1D_g (\quad " \quad)$	.04647	.05840
	$1D_g (\quad " \quad)$	.09638	.14611
	$3S_u (2s, 2p^3)$	.15357	.09350
N	$4S_u (2s^2, 2p^3)$	-	-
	$2D_u (\quad " \quad)$	.08765	.10640
	$2P_u (\quad " \quad)$	.13147	.17742
O	$3P_g (2s^2, 2p^4)$	-	-
	$1D_g (\quad " \quad)$	.07223	.08082
	$1S_g (\quad " \quad)$	.15397	.20203
F	$2P_u (2s^2, 2p^5)$	-	-

Tabelle 2: Atomterme und deren Energie relativ zum Grundzustand (at. H.)

A) Moleküle AH

Alle Moleküle AH gehören für $A \neq H$ zur Symmetriegruppe $C_{\infty v}$. Rasse und Multiplizität der verwendeten Spinvalenzstrukturen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Funktionen gleicher Rasse aus verschiedenen Termen von A, für die eine Konfigurationswechselwirkung durchgeführt wird, sind in der Spalte CI aufgeführt. Aus einem Term von A mit dem Spin S_A entsteht durch Kopplung mit der Dublettfunktion von H je ein Zustand von AH mit $S_- = S_A - 1/2$ und $S_+ = S_A + 1/2$. Nach Formel 2.13 - die mit den in Abschnitt 3C definierten Coulomb- und Austauschintegralen $\bar{A}_i$ ihre Gültigkeit behält - hängt die energetische Reihenfolge dieser 2 Zustände vom Vorzeichen des Austauschintegrals $\bar{A}_1$ ab, die Aufspaltung von $|\bar{A}_1|$.

In den Abb. 1 - 6 sind Energiekurven $E(R)$ für die in Tab.3 verzeichneten Molekülzustände dargestellt. Nur für die Σ^-

Atom	Term	Zustände von AH	CI
Be	$1S$	$2\Sigma^+$	$2\Sigma^+$
	$3P_u^g$	$2,4\Sigma^+, 2,4\Pi$	
B	$2P_u$	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi$	3Π
	$4P_g$	$3,5\Sigma^-, 3,5\Pi$	
	$3P_g$		
C	$3P_g$	$2,4\Sigma^-, 2,4\Pi$	$4\Sigma^-$
	$5S_u^g$	$4,6\Sigma^-$	
N	$4S_u$	$3,5\Sigma^-$	$3\Sigma^-$
	$2D_u$	$1,3\Sigma^-, 1,3\Pi, 1,3\Delta$	
O	$3P_g$	$2,4\Sigma^-, 2,4\Pi$	
F	$2P_u$	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi$	

Tabelle 3: Zustände von AH

Zustände von NH aus $2D_u$ von N liegt der Term mit der höheren Multiplizität energetisch tiefer, in allen anderen Fällen liegt S_- unter S_+ , d.h. das Austauschintegral ist negativ. Bindende Zustände erhält man nur bei großer Trennung von S_- und S_+ , also für hinreichend großes $|\bar{A}_1|$.

In der einfachen Spinvalenztheorie von Heitler würde man in mehr Fällen ein positives Austauschintegral erwarten, nämlich immer dann, wenn alle Valenzelektronen von A in $2p\pi$ -Orbitalen sitzen. In diesem Fall reduziert sich das Austauschintegral A_1 auf eine Summe von Elektronenwechselwirkungsintegralen, die positiv semidefinit sind.

$$4.1 \quad A_1 = \sum_q \langle h(1)q(2) | 1/r_{12} | q(1)h(2) \rangle \geq 0$$

Die Summe in 4.1 ist über alle Valenzelektronen q von A zu erstrecken. Integrale A_1 dieses Typs sind dem Betrage nach kleiner als Austauschintegrale, in denen σ -Orbitale von A vorkommen.

Die Bedingungen für 4.1 sind in den folgenden Funktionen erfüllt:

Π	Zustände von BH aus	$2p_u$ von B
Σ^-	" " CH "	$3p_g$ " "
Σ^-	" " OH "	$3p_g$ " O
Π	" " FH "	$2p_u$ " "

In allen Fällen ist die Aufspaltung und damit der Betrag von $\bar{A}_1$ klein (Abb. 2,3,5,6). Die inneren Schalen (Übergang von A_1 zu $\bar{A}_1$) bewirken folglich eine Vorzeichenumkehr des Austauschintegrals, ändern aber nichts am kleinen Betrag. Zum Vergleich wurde auch der Erwartungswert des vollständigen Hamiltonoperators ohne Aufspaltung in H_0 und V für die obigen Funktionen berechnet. Für 2 Moleküle - BH und CH - sind die Energiekurven $E(R)$ in Abb.7 und 8 dargestellt. Bei den bindenden Funktionen stellt man keine wesentlichen Abweichungen gegenüber den entsprechenden Kurven in Abb.2 und 3 fest. Dagegen erhält man bei den Π -Zuständen von BH und den Σ^- -Zuständen von CH die von der einfachen Heitlerschen Theorie geforderte Reihenfolge von S_+ und S_- . Gleiches gilt für die nicht abgebildeten Energiekurven der Funktionen von OH und FH. Dies ist einer der wenigen Fälle, in denen Rechnungen ohne Konfigurationswechselwirkung nach 2.11 und mit dem vollen Hamiltonoperator zu qualitativ verschiedenen Resultaten führen. Natürlich kann man nicht genau vorhersagen, wie die Reihenfolge von S_+ und S_- bei Verwendung exakter Termfunktionen aussehen würde. Wahrscheinlich ist jedoch das mit dem vollen Hamiltonoperator gewonnene Resultat richtig, und der Fehler in der anderen Methode liegt im Übergang von 2.10 zu 2.11.

In Tab.4 sind die wichtigsten Daten für bindende Zustände zusammengefaßt. Unter bindend wollen wir stets das Vorhandensein eines Minimums in der Kurve $E(R)$ für endliches R verstehen. Bei einer Dissoziation in angeregte Terme kann dieses Minimum auch über der Energie der getrennten Atome im Grundzustand liegen. Experimentell hat man bei den Molekülen AH folgende Grundzustände gefunden (in Klammern Gleichgewichtsabstand und Bindungsenergie) (18):

BeH:	$2\Sigma^+$	(2.54, -.081)	BH:	$1\Sigma^+$	(2.32, >-.1290)
CH:	2Π	(2.11)	NH:	$3\Sigma^-$	(1.96, -.1405)
OH:	2Π	(1.83, -.1608)	FH:	$1\Sigma^+$	(1.73, >-.2366)

Für CH ist die Lage des $4\Sigma^-$ relativ zu 2Π nicht gesichert.

A	ψ_A	ψ_{AH}	R_m	$E(R_m)$	$E'(R_m)$
Be	3P_u	$^2\Sigma^+$	2.81	.0205	-.0797
	3P_u	$^2\Pi$	3.10	.0769	-.0243
	CI	$^2\Sigma^+$	2.98	-.0189	
B	2P_u	$^1\Sigma^+$	2.85	-.0586	
	4P_g	$^3\Pi$	2.47	.0500	-.0814
	4P_g	$^3\Sigma^-$	2.87	.1128	-.0185
	CI	$^3\Pi$	2.68	-.0066	
C	3P_g	$^2\Pi$	3.21	-.0014	
	5S_u	$^4\Sigma^-$	2.27	.0759	-.0777
	CI	$^4\Sigma^-$	2.43	.0057	
N	4S_u	$^3\Sigma^-$	3.73	-.0032	
	2D_u	$^1\Delta$	2.72	.0579	-.0298
	CI	$^3\Sigma^-$	2.89	-.0111	
O	3P_g	$^2\Pi$	3.38	-.0087	
	CI	$^2\Pi$	2.89	-.0108	
F	2P_u	$^1\Sigma^-$	2.80	-.0142	

Tabelle 4: Resultate für Moleküle AH. R_m = Abstand $\overline{AH}$ für das Energieminimum, $E(R_m)$ = Bindungsenergie bezogen auf die Energie der Grundzustände von A und H, $E'(R_m)$ = Bindungsenergie bezogen auf die Energie der Dissoziationsprodukte

Vergleicht man experimentelle und berechnete Werte, so sieht man, daß die Rasse der Grundzustände in allen Fällen übereinstimmt. Während aber der Betrag der experimentellen Bindungsenergie von BeH bis FH monoton steigt und sich der Bindungsabstand verringert, läßt sich solch ein einheitlicher Gang bei den berechneten Werten nicht feststellen. Regelmäßigkeiten treten auf, wenn man die am meisten gebundenen Zustände aus den Termen maximaler Multiplizität von A betrachtet. Für BeH, BH und CH ist die Bindungsenergie fast gleich groß, für NH hat ihr Betrag ein Minimum und steigt über OH bis FH wieder an. Der Abstand R_m fällt von BeH bis CH, für NH hat R_m ein Maximum und nimmt dann wieder bis FH ab. In beiden Eigenschaften tritt ein deutlicher Sprung beim Übergang von 5S_u von C zu 4S_u von N auf. Die beste Übereinstimmung mit dem

Experiment hat man für BeH, die Diskrepanz wächst in etwa mit der Zahl der Elektronen von A. Einen Hinweis auf das seltsame Verhalten der Bindungsenergie erhält man bereits aus der einfachen Theorie von Heitler. Die Energie ist dort gegeben durch

$$4.2 \quad E = \sum_k \{2(a_k a_k | hh) - (h a_k | a_k h)\} + \sum_{i=1}^m \{(b_i b_i | hh) + (h b_i | b_i h)/m\}$$

Dabei bezeichnen a_k Orbitale in abgeschlossenen Schalen von A, b_i Valenzorbitale von A, h ist das 1s Orbital von H und m die Zahl der Valenzelektronen von A. Die Integrale $(aa|hh)$ und $(bb|hh)$ sind i.allg. negativ und klein, dagegen sind $(ha|ah)$ und $(hb|bh)$ für σ -Elektronen negativ und dem Betrage nach groß, für π -Elektronen positiv und klein. Es ist demnach für die Bindungsenergie ungünstig, wenn Valenzelektronen in π -Orbitalen sitzen, günstig, wenn diese Orbitale doppelt besetzt sind. Für σ -Elektronen gilt das Umgekehrte. Dies erklärt das Anwachsen der Bindungsenergie beim Übergang von NH zu OH und FH (Abnahme der π -Orbitale mit Valenzelektronen, Zunahme der doppelt besetzten π -Orbitale). Entsprechend sollte bei BeH, BH und CH der Betrag von $E'(R_m)$ abnehmen (Zunahme der π -Orbitale mit Valenzelektronen). Bei BeH weicht die Bindungsenergie von dieser Reihenfolge ab.

Tabelle 4 enthält neben den Grundzuständen auch einige weitere Zustände mit einem Minimum in der Potentialkurve. Sie entsprechen in allen Fällen experimentell gefundenen niedrig angeregten Termen der betreffenden Moleküle.

B) Moleküle AH_2

Die geometrische Struktur von Molekülen $AH_2 = AH_1^1 H^2$ wird bestimmt durch die Kernabstände $R^1 = AH^1$, $R^2 = AH^2$ und den Winkel $\alpha = \angle H^1 A H^2$. Verschiedene Beziehungen zwischen diesen 3 Größen führen zu 4 Punktgruppen:

$R^1 = R^2$	$\alpha = 180^\circ$	$D_{\infty h}$
$R^1 = R^2$	$\alpha \neq 180^\circ$	C_{2v}
$R^1 \neq R^2$	$\alpha = 180^\circ$	$C_{\infty v}$
$R^1 \neq R^2$	$\alpha \neq 180^\circ$	C_v

Wir wollen annehmen, daß die beiden Wasserstoffatome äquivalent

sind, und beschränken uns damit auf eine Untersuchung der ersten beiden Fälle. Abb.9 zeigt das verwendete Koordinatensystem.

A	ψ_A	ψ_{H_2}	Funktionen von AH_2		2S+1
			$\Gamma(D_{\infty h})$	$\Gamma(C_{2v})$	
Be	$1s_g$	$1\sigma_g^+$	Σ_g^+	A_1	1
	$3p_u$	$3\Sigma_u^+$	$\Sigma_g^-; \Pi_g$	$A_1; A_2, B_2$	1, 3, 5
B	$2p_u$	$1\Sigma_g^+$	$\Sigma_u^-; \Pi_u$	$B_2; A_1, B_1$	2
	$2p_u$	$3\Sigma_u^+$	$\Sigma_g^-; \Pi_g$	$A_1; A_2, B_2$	2, 4
	$4p_g$	$3\Sigma_u^-$	$\Sigma_u^-; \Pi_u$	$A_2; A_1, B_1$	2, 4, 6
C	$3p_g$	$3\Sigma_u^+$	$\Sigma_u^-; \Pi_u$	$A_2; A_1, B_1$	1, 3, 5
	$5s_u$	$3\Sigma_u^-$	Σ_g^-	B_1	3, 5, 7
N	$4s_u$	$3\Sigma_u^+$	Σ_g^-	B_1	2, 4, 6
	$2d_u$	$3\Sigma_u^-$	$\Sigma_g^-; \Pi_g; \Delta_g$	$B_1; A_2, B_2; A_1, B_1$	2, 4
O	$3p_u$	$3\Sigma_u^+$	$\Sigma_u^-; \Pi_u$	$A_2; A_1, B_1$	1, 3, 5
	$2p_u$	$3\Sigma_u^-$	$\Sigma_g^-; \Pi_g$	$A_1; A_2, B_2$	2, 4

Tabelle 4 Funktionen von AH_2

Aus den $1s_g$ -Funktionen der beiden Wasserstoffatome erhält man zwei Zustände von H_2

$$\begin{array}{ll} 3\Sigma_u^- \text{ und } 1\Sigma_g^+ & \text{bei Symmetrie } D_{\infty h} \\ 3B_1 \text{ und } 1A_1 & \text{bei Symmetrie } C_{2v} \end{array}$$

Tabelle 5 zeigt, welche Funktionen durch Kopplung dieser Zustände von H_2 mit den Termen von A entstehen. Bei den Rechnungen war zu bestimmen, welche Funktionen von AH_2 zu gebundenen Zuständen führen, und für welche Werte von R und α die Bindung am größten ist. Dazu wird bei festem R_0 zunächst α variiert und der Winkel α_1 bestimmt, bei dem $E(R_0, \alpha)$ ein Minimum hat. anschließend bei festem α_1 R variiert und ein entsprechendes R_1 gesucht. In der Umgebung von (R_1, α_1) werden Punkte der Energiehyperfläche in einem äquidistanten Raster

berechnet und durch Interpolation die Lage des Minimums (R_m, α_m) gefunden. Aus den Ergebnissen der Rechnungen für die Moleküle AH_n und den Formeln von Heitler lassen sich einige Vorhersagen über die zu erwartenden Resultate ableiten. Bindende Zustände von AH_2 sollten durch Kopplung mit ${}^3\Sigma_u^+ - {}^3B_1$ von H_2 entstehen, da nur diese Funktion zwei Bindungen mit den Funktionen von A eingehen kann. Funktionen aus ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1A_1$ von H_2 sind nur im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkung von Interesse, wenn der Grundzustand von A die Multiplizität 1 oder 2 hat und deshalb die freien Valenzen der Triplettfunktion von H_2 nicht ausnutzen kann. Für Funktionen aus den gleichen Termen von A und H_2 sollte die Bindung mit wachsender Multiplizität abnehmen. Valenzelektronen im $2p_x$ -Orbital führen in der Heitlerschen Näherung bei jedem Winkel α zu einem kleinen positiven Beitrag für das Austauschintegral. Funktionen von A mit Valenzelektronen im $2p_y$ - oder $2p_z$ -Orbital ergeben deshalb fester gebundene Zustände von AH_2 .

Die Resultate der Rechnungen sind in Tab.6 zusammengefaßt. Berücksichtigt sind nur Funktionen mit maximaler Zahl von Bindungen, die zu einem Minimum in der Potentialfläche führen. Sehr flach ausgebildete Minima bei großen Abständen ($R > 6$ at.E.) haben auch die Zustände mit nur einer Bindung zwischen den entsprechenden Funktionen maximaler Multiplizität von A und dem Triplett von H_2 (z.B. ${}^3\Pi_u - {}^3A_1$ von CH_2 aus 3P_g von C, ${}^5\Sigma_g^- - {}^5B_1$ von CH_2 aus 5S_u von C). Über die geometrische Struktur dieser Zustände wird in Abschnitt 5 berichtet. Im folgenden werden die Ergebnisse für jedes Molekül einzeln besprochen.

BeH₂: Der Grundzustand ist linear. Er entsteht aus ${}^2\Sigma^+$ von BeH durch Kopplung mit der 2S_g -Funktion des zweiten Wasserstoffes. Der Abstand $A\bar{H}$ hat sich gegenüber BeH kaum verändert (2.81 für BeH, 2.77 für BeH₂). Dagegen nimmt die Bindungsenergie $E'(R_m)$ für die Funktion aus 3P_u von Be um mehr als den Faktor 2 zu (-0.0797 für BeH, -0.2003 für BeH₂). Nach der einfachen Theorie von Heitler würde man genau den Faktor 2 erwarten, da in ihr die Bindungsenergien additiv sind. Experimentell nimmt die Bindungsenergie pro Bindung in Molekülen AH_n mit wachsendem n ab.

A	ψ_A	ψ_{AH_2}	R_m	α_m	E_m	E'_m
Be	3P_u	$^1\Sigma_g^+$	2.77	180°	-.1001	-.2003
		$^1\Pi_g - ^1A_2$	3.24	180°	.0613	-.0389
		1B_2	3.26	31°	.0235	-.0766
	CI($^3P_u, ^1S_g$)	$^1\Sigma_g^+$	2.86	180°	-.1111	
B	4P_g	2A_2	2.90	90°	.0668	-.0644 ⁺)
		$^2\Pi_u$	2.47	180°	-.0524	-.1848
	CI($^2P_u, ^4P_g$)	2A_1	2.67	122°	-.1025	
		$^2\Pi_u - ^2B_1$	2.61	180°	-.0799	
C	3P_g	1A_1	2.88	87°	-.0443	
	5S_u	$^3\Sigma_g^-$	2.27	180°	-.0106	-.1641
	CI($^3P_g, ^1D_g, ^1S_g$)	1A_1	2.80	84°	-.0781	
	CI($^3P_g, ^1D_g, ^5S_u$)	3B_1	2.45	123°	-.0732	
N	4S_u	2B_1	3.60	95°	-.0073	
	2D_u	$^2\Delta_g$	3.64	180°	.0770	-.0107
	CI($^4S_u, ^2D_u$)	2B_1	2.78	91°	-.0301	
	CI($^2D_u, ^2P_u$)	$^2\Delta_g - ^2A_1$	3.64	180°	.0770	-.0107
O	3P_g	1A_1	3.23	97°	-.0120	
	CI($^3P_g, ^1D_g, ^1S_g$)	1A_1	2.75	92°	-.0329	
F	2P_u	$^2\Sigma_g^+$	3.69	180°	-.0039	

Tabelle 6: Resultate für AH_2 , Spinvalenztheorie, E und E' wie in Tab.4, (+) R und α nicht optimiert)

Aus 3P_u von Be entstehen außer $^1\Sigma_g^+$ noch zwei weitere Singletts von BeH_2 . Diese sind bezüglich $D_{\infty h}$ miteinander entartet und bilden ein $^1\Pi_g$. Bei $^1\Sigma_g^+$ sitzen die zwei Valenzelektronen von Be in σ -Orbitalen ($2s$ und $2p_y$), in $^1\Pi_g$ gehört für $\alpha=180^\circ$ je ein Valenzelektron zu einem π -Orbital. Man erwartet deshalb für $^1\Pi_g$ eine geringere Bindung als für $^1\Sigma_g^+$. Beim Übergang zur Symmetrie C_{2v} spaltet $^1\Pi_g$ auf in 1A_2 und 1B_2 . Die 1B_2 -Komponente kann ihre Energie in einer gewinkelten Anordnung verbessern, denn für

$\alpha = 0^\circ$ besitzt das $2p_z$ -Orbital reinen σ -Charakter. Für kleinere Winkel überwiegt die Abstoßung der zwei Wasserstoffatome, so kommt es zu dem berechneten $\alpha_m = 81^\circ$. Bei der 1A_2 -Komponente kann eine Variation von α nichts am π -Charakter von $2p_x$ ändern. Die Abstoßung der Wasserstoffatome führt zu der gestreckten Form.

Für $^2\Sigma^+$ von BeH bewirkt die Konfigurationswechselwirkung mit der Funktion aus dem Grundzustand von Be die beträchtliche Energieverminderung von -0.0394 at.E., bei $^1\Sigma_g^+$ von BeH₂ sinkt dieser Wert auf -0.0110 at.E. ab. Der Einfluß des 1S_g -Grundzustandes von Be auf die Molekülbildung hat nachgelassen. Durch Absättigung aller freien Valenzen von 3P_u kann für BeH₂ die Molekülbildung mit diesem Term allein erklärt werden.

BH₂: Ohne Konfigurationswechselwirkung ist der Grundzustand linear und gehört zur Rasse $^2\Pi_u$. Ein Vergleich mit $^3\Pi$ von BH führt zu den gleichen Resultaten bezüglich Abstand $\overline{BH}$ und Bindungsenergie wie bei BeH₂ und BeH. Die 2A_1 -Komponente von $^2\Pi_u$ hat eine von R abhängige Struktur. Für $R \leq R_m$ liegt das Minimum bei $\alpha = 180^\circ$, 2A_1 und 2B_1 sind miteinander entartet. Mit wachsendem R spaltet $^2\Pi_u$ auf. 2B_1 bleibt linear, 2A_1 geht in eine gewinkelte Form über. Konfigurationswechselwirkung führt zu ähnlichen Resultaten. Die 2A_1 -Komponente wird zum Grundzustand mit stark gewinkelter Struktur ($\alpha_m = 122^\circ$), 2B_1 bleibt linear. Gegenüber BeH₂ bewirkt hier der Grundzustand von B eine starke Energieerniedrigung und hat zudem Einfluß auf die Gestalt des Moleküls. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in BH₂ nicht alle freien Valenzen des Terms maximaler Multiplizität von B abgesättigt werden können, und daß 2P_u von B im Gegensatz zu 1S_g von Be eine Bindung mit $^3\Sigma_u^+$ von H₂ eingehen kann. Experimentell hat man bei BH₂ die Termreihenfolge $^2A_1, ^2B_1$ gefunden. In Übereinstimmung mit den hier gewonnenen Resultaten ist der Grundzustand 2A_1 gewinkelt ($\alpha_{exp} = 131^\circ$), der angeregte Zustand $^2B_1 - ^2\Pi_u$ gestreckt (27).

CH₂: Aus 3P_g von C entsteht ein bindender 1A_1 -, aus 5S_u ein ebenfalls bindender $^3\Sigma_g^-$ -Zustand von CH₂. Experimentell sind beide Zustände bekannt, jedoch herrschte lange Zeit Unklarheit

über die Reihenfolge der Terme und die Struktur des Triplets. Nach neuesten Messungen soll der Grundzustand ein linearer $^3\Sigma_g^-$ sein mit einem Gleichgewichtsabstand $R_0 = 1.94$ at.E., für 1A_1 ist $R_0 = 2.11$ at.E. und α_0 gleich 102° (19). Versuche, diese experimentellen Ergebnisse durch ab initio Rechnungen zu reproduzieren, brachten bis jetzt keinen Erfolg. Eine Zusammenfassung der hierzu verwendeten Methoden mit ihren Resultaten bringt Dixon (20). Er selbst sagte zwar die richtige energetische Reihenfolge und die Linearität des Triplets voraus, jedoch approximierte er die symmetriestimmenden 3-Zentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale.

Aus Tab.6 geht hervor, daß ohne Konfigurationswechselwirkung der aus dem Grundzustand von C kommende 1A_1 -Zustand deutlich unter dem $^3\Sigma_g^-$ liegt. Der große Abstand von 5S_u zum Grundzustand von C kann auch durch die sehr viel größere Bindungsenergie relativ zu den Dissoziationsprodukten für $^3\Sigma_g^-$ gegenüber 1A_1 nicht wettgemacht werden. Hier liegt ein Fall vor, in dem die Verwendung experimenteller Termenergien wichtig ist. Hätte man den Erwartungswert des Hamiltonoperators für beide Funktionen von CH_2 direkt berechnet, dann würde man wegen des geringeren Abstands der so entstehenden Dissoziationsprodukte (siehe Tab.2) eine mit dem Experiment übereinstimmende Reihenfolge erhalten, aber nur durch das gegenseitige Aufheben von zwei Fehlern. Die Lage des Triplets relativ zum Singlett läßt sich nur durch Konfigurationswechselwirkung erklären. Berücksichtigung der vier niedrigsten Terme von C drückt die Energiedifferenz von .0337 auf .0049 at.E. Einschluß weiterer Funktionen macht eine Umkehr der Reihenfolge plausibel. Die Konfigurationswechselwirkung ändert wie bei 1A_1 von BH_2 auch die Struktur des Triplets. Es entsteht ein 3B_1 mit $\alpha_m = 126^\circ$. Zugleich nimmt R_m von 2.27 auf 2.45 zu. Als einfachste Erklärung für das letztere bietet sich an, daß sämtliche zugemischte Funktionen stark abstoßende Energieflächen von CH_2 bilden. $^3\Sigma_g^-$ verhält sich zu $^4\Sigma^-$ von CH wie die entsprechenden Zustände der zuvor behandelten Moleküle. Dies gilt nicht für 1A_1 von CH_2 und $^2\Pi$ von CH. Der Abstand R_m nimmt von 3.22 (für $^2\Pi$) auf 2.81 at.E. ab, die Bindungsenergie steigt von -.0011 auf -.0409.

NH_2 : Grundzustand ist ein stark gewinkelter 2B_1 ($\alpha=95^\circ$) aus 4S_u von N in Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Zusätzlich untersucht wurde ein ${}^2\Delta_g$ aus 2D_u von N. ${}^2\Delta_g$ spaltet beim Übergang zur Symmetriegruppe C_{2v} in 2B_1 und 2A_1 auf. Die 2B_1 -Komponente tritt in Wechselwirkung mit der Funktion aus 4S_u und verändert dabei die Werte für R_m und E_m stark (R von 3.60 auf 2.78, E von -.0073 auf -.0301). Dies liegt daran, daß beide Ausgangszustände bindend sind. Auf die Linearität des ${}^2\Delta_g$ werden wir in Abschnitt 5 zurückkommen. 2D_u kann nach den Regeln der Spinvalenztheorie nur ein Wasserstoffatom binden. Ein Vergleich von R_m und E_m zwischen den Funktionen von NH (${}^1\Delta$) und NH_2 (${}^2\Delta_g$) zeigt, daß durch Hinzunahme eines weiteren Wasserstoffatoms aus NH ein instabiles Gebilde entsteht. Das Minimum in der Potentialfläche von ${}^2\Delta_g$ ist in Wirklichkeit ein Sattelpunkt, wenn man die Nebenbedingung $R^1 = R^2$ fallen läßt.

OH_2 : Aus 3P_g von O entsteht wie bei CH_2 ein stark gewinkelter 1A_1 -Zustand. Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus 1D_g und 1S_g von O verkleinert zwar R_m und verbessert den Wert der Bindungsenergie, gleichzeitig nimmt aber auch α_m von 97° auf 92° ab und entfernt sich damit von dem experimentellen Wert ($\alpha_o=105^\circ$).

FH_2 : Es entsteht ein bezüglich der getrennten Atome bindender ${}^2\Sigma_g^+$ -Zustand, der jedoch instabil ist gegenüber Zerfall in $\text{FH} + \text{H}$. Alles für ${}^2\Sigma_g$ von NH_2 Gesagte trifft auch hier zu. Konfigurationswechselwirkung mit der Funktion aus 2P_u von F und ${}^1\Sigma_g^+$ von H_2 ändert an den in Tab. 6 aufgeführten Werten nichts.

C) Moleküle AH_3 und AH_4

Aufgrund der Resultate für ${}^2\Delta_g$ von NH_2 und ${}^2\Sigma_g^+$ von FH_2 kann man in dem hier verwendeten Rechenschema nur dann stabile Zustände der Moleküle AH_3 erwarten, wenn mindestens ein Term von A mit drei oder mehr freien Valenzen existiert. Deshalb beschränken wir die Untersuchung auf BH_3 , CH_3 , NH_3 und für Moleküle vom Typ AH_4 aus analogen Gründen auf CH_4 .

Abb. 10 zeigt das Koordinatensystem für die Moleküle AH_3 . Bis auf eine zum Schluß behandelte Ausnahme (Reaktion $\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H}$) sind alle drei Wasserstoffatome äquivalent. Die Struktur des Moleküls wird durch zwei Größen bestimmt: Abstand $R = \overline{\text{AH}}$ und Winkel $\alpha = \text{H}^i \text{AH}^j$. Für $\alpha = 120^\circ$ gehört das Molekül zur Punktgruppe D_{3h} , sonst zu C_{3v} . Aus den drei 2s_g Funktionen der Wasserstoffatome lassen sich bei Verzicht auf ionische Strukturen folgende antisymmetrische Funktionen von H_3 bilden:

$$\begin{array}{ll} \text{Symmetriegruppe } D_{3h} & ^4A'_2 \text{ und } ^2E' \\ " & ^4A'_2 \text{ und } ^2E. \\ & C_{3v} \end{array}$$

In Tab. 7 sind die Funktionen von AH_3 zusammengestellt, die durch Kopplung dieser Funktionen von H_3 mit Termen von A entstehen. Alle Angaben beziehen sich auf die Punktgruppe D_{3h} , die Rasse bezüglich C_{3v} erhält man daraus leicht mit Hilfe der Relationen:

$$\begin{array}{l} A'_1, A''_2 (D_{3h}) \rightarrow A_1 (C_{3v}) \\ A'_2, A''_1 (") \rightarrow A_2 (") \\ E', E'' (") \rightarrow E (") \end{array}$$

A	ψ_A	$\rightarrow \psi_A (D_{3h})$	ψ_{H_3}	ψ_{AH_3}
B	2p_u	$^2A''_2; ^2E'$	$^2E'$	$^1E''; ^1A'_1, ^1A'_2, ^1E'$
	4p_g	$^4A'_2; ^4E''$	$^4A'_2$	$^1A'_1; ^1E''$
C	3p_g	$^3A'_2; ^3E''$	$^4A'_2$	$^2A'_1; ^2E''$
	3p_g	$^3A'_2; ^3E''$	$^2E'$	$^2E'; ^2A''_1, ^2A''_2, ^2E''$
	5s_u	$^5A''_1$	$^4A'_2$	$^2A''_2$
N	4s_u	$^4A''_1$	$^4A'_2$	$^1A''_2$
	2d_u	$^2A''_1; ^2E'; ^2E''$	$^2E'$	$^1E''; ^1A'_1, ^1A'_2, ^1E';$ $^1A''_1, ^1A''_2, ^1E''$

Tabelle 7: Funktionen von AH_3 bezüglich D_{3h} . Nur Singletts und Dubletts sind aufgeführt.

Die Bestimmung der Koordinaten des Energieminimums der Fläche $E(\alpha, R)$ erfolgt wie bei den Molekülen AH_2 . Als Ausgangspunkt für R wird der Wert R_m in den entsprechenden Dihydriden gewählt. Die Resultate der Rechnungen sind in Tab. 8 aufgestellt.

A	ψ_A	ψ_{AH_3}	R_m	α_m	E_m	E'_m
B	$4P_g$	$1A'_1$	2.47	120°	-.1958	-.3261
	$4P_g$	$1E$	2.80	110°	-.0094	-.1407
	$CI(4P_g, 2P_u)$	$1A'_1$	2.58	120°	-.2147	
	$CI(4P_g, 2P_u)$	$1E$	2.93	106°	-.0358	
C	$5S_u$	$2A''_2$	2.31	120°	-.0910	-.2445
	$CI(5S_u, 3P_g)$	$2A_1$	2.45	117°	-.1298	
N	$4S_u$	$1A_1$	3.53	93°	-.0130	
	$2D_u$	$1A'_1$	>4.0	120°	.0836	-.0041 ⁺⁾
	$CI(4S_u, 2D_u)$	$1A_1$	3.5	91°	-.0340	⁺⁺⁾

Tabelle 8: Resultate für AH_3 , Spinvalenzmethode, E_m und E'_m wie in Tab. 4, ⁺⁾ Die Werte beziehen sich auf $R=4.0$, ⁺⁺⁾ R wurde nicht minimiert

BH₃: Aus $4P_g$ entstehen ein Zustand der Symmetrie D_{3h} mit der Rasse $1A'_1$ und einer, der etwas von der planaren Form abweicht ($1E$). Der Abstand R_m in den energetisch niedrigsten Zuständen aus $4P_g$ von B ist für BH , BH_2 und BH_3 konstant. Die Bindungsenergie pro Bindung nimmt für BH_3 gegenüber BH_2 zu und zwar stärker als in BH_2 gegenüber BH . Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus dem Grundzustand von B ändert im Gegensatz zu BH_2 nichts an der Symmetrie der bindenden Zustände. Energieerniedrigung und Änderung von R_m sind ebenfalls geringer.

CH₃: Ohne Konfigurationswechselwirkung erhält man aus $5S_u$ von C einen planaren Grundzustand der Rasse $2A''_2$. Mischung mit Funktionen aus $3P_g$ führt zu leicht pyramidalen Struktur. Die Änderung der Geometrie ist geringer als bei CH_2 , wo aus dem

gestreckten $^3\Sigma_g^-$ ein 3B_1 mit $\alpha_m = 126^\circ$ entstand. Experimentell hat man als Grundzustand $^2A_2''(D_{3h})$ mit $R_0 = 2.04$ at.E. gefunden (19).

NH₃: Der Grundzustand hat einen ausgeprägten pyramidalen Charakter. Aus 2D_u von N entsteht ein angeregter Zustand gleicher Rasse bezüglich C_{3v} , er ist jedoch planar. Die Struktur dieser zwei Zustände stimmt mit experimentellen Daten überein. Man darf aber nicht übersehen, daß $^1A_1'$ aus 2D_u in dieser Rechnung nicht stabil ist, sondern in $NH_2 + H$ bzw. $NH + H_2$ zerfällt.

Zusätzlich wurde ein Schnitt durch die Potentialfläche der Reaktion $NH_3 = NH_2 + H$ berechnet. Die Kerne H^2 , H^3 und N werden in der berechneten Ruhelage für den Grundzustand festgehalten, H^1 bewegt sich entlang der Geraden durch N und seine Ruhelage. Der Abstand $R^1 = \overline{NH^1}$ ist die Reaktionskoordinate. In einer allgemeinen Lage gehört dieses Gebilde zur Punktgruppe C_v . Aus 4S_u und 2D_u lassen sich 6 Singletts bilden, die bezüglich der Spiegelebene gerade sind. Diese 6 Funktionen werden im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkung zur Berechnung des Schnittes $E(R^1)$ herangezogen. Die Funktion ist in der Abb.12 dargestellt. Auf dem tiefsten Niveau tritt keine Aktivierungsenergie auf. Von NH_2 kommend beginnt bei ca 7 at.E. ein Abfall von E, der sich bis zum Minimum - dem stabilen NH_3 - monoton fortsetzt. Gleiches gilt für eine Kurve, bei der nur die Funktion aus 4S_u von N berücksichtigt ist. Im ersten angeregten Niveau verläuft die Kurve fast spiegelbildlich. Wesentlich beteiligt sind hier die Funktionen aus 2D_u von N. Für Werte von R^1 größer als R_m wird H^1 zunächst scharf abgestoßen. Bei ca 5.5 at.E. flacht die Kurve ab und steigt bei 8 at.E. wieder ganz flach an. Dieser Anstieg verläuft sich exponentiell für $R^1 \rightarrow \infty$. Das Minimum bei $R=8$ kommt dadurch zustande, daß durch diesen Schnitt nicht die energetisch günstigste Lage von NH_2 erreicht werden kann.

CH₄: Maximale Symmetrie hat CH_4 in der Punktgruppe T_d . Eine Reduzierung der Symmetrie kann man auf viele Weisen erreichen. Wir wollen nur eine kontinuierliche Verschiebung von T_d zum planaren D_{4h} untersuchen. Die Zwischenlagen gehören zur Punktgruppe D_{2d} . Koordinatensystem und Lage der H-Atome in der

Symmetrie D_{2d} sind in Abb.11 dargestellt. Für $a=b$ liegt T_d vor, für $b=0$ D_{4h} . Die Struktur des Moleküls wird durch den Abstand $R=\overline{AH}$ und das Verhältnis $f=b/a$ charakterisiert.

Aus den vier 2S_g -Funktionen der H Atome lassen sich die folgenden antisymmetrischen Zustände von H_4 bilden:

Symmetrie T_d 5A_2 , 3F_1 , 1E ,
Symmetrie D_{2d} 5B_1 , 3A_2 , 3E , 1A_1 , 1B_1 .

Kopplung mit 5S_u und 3P_g von C führt zu 2 Spinvalenzstrukturen der Rasse 1A_1 bei tetraedischer Anordnung (je eine aus 5S_u und 3P_g). Bei Erniedrigung der Symmetrie zu D_{2d} entsteht aus 3P_g ein weiterer Zustand der Rasse 1A_1 . Tabelle 9 enthält die Resultate der Rechnung. Der Grundzustand gehört zur Rasse $^1A_1(T_d)$. Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus 3P_g ändert daran nichts. Im Gegensatz hierzu war bei CH_2 und CH_3 die Symmetrie des Zustands aus 5S_u durch Beimischung von Funktionen aus 3P_g erniedrigt worden.

ψ_C	ψ_{CH_4}	f	R_m	E_m	E'_m
5S_u	1A_1	1.0	2.30	-.1980	-.3516
$CI(^3P_g, ^5S_u)$	1A_1	1.0	2.50	-.2197	+)

Tabelle 9: Resultate für CH_4 , Spinvalenzmethode, E_m und E'_m wie in Tab.4, 3R wurde nicht minimisiert.

D) Zusammenfassung

Besitzt der Grundzustand oder ein niedrig angeregter Zustand von A die Multiplizität $k+1$, dann führen Spinvalenzstrukturen aus diesem Term zu stabilen Zuständen der Moleküle AH_n für $n=1,2,\dots,k$. Hinzufügen eines weiteren Wasserstoffatoms ergibt zwar im allgemeinen Bindung bezüglich der getrennten Atome, jedoch ist A_{k+1} instabil gegenüber Zerfall in AH_k+H . Die Bindungsenergie pro Bindung wächst mit n und zwar am stärksten beim Übergang von AH_{k-1} zu AH_k . Der von Heitler mit Bahnvalenz bezeichnete Fall (2), bei dem durch Kopplung

eines bahnentarteten Singletts von A mit Wasserstofffunktionen bindende Zustände des Moleküls entstehen sollen, konnte nicht beobachtet werden. Der Abstand R_m ist bei den Termen 3P_u von Be, 4P_g von B und 5S_u von C (diese Terme werden im folgenden mit Gruppe 1 bezeichnet) nahezu unabhängig von n für $n \leq k$, dagegen nimmt er bei den Hydriden aus 3P_g von C, 4S_u von N und 3P_g von O (Gruppe 2) mit wachsendem n ab. Auch in anderen Eigenschaften zeigen diese 2 Gruppen von Termen verschiedenes Verhalten. Die zuerst genannten Terme ergeben Zustände von AH_n mit der jeweils höchsten Symmetrie ($D_{\infty h}$ für $n=2$, D_{3h} für $n=3$, T_d für $n=4$), die Gruppe 2 führt zu Zuständen der Symmetrie C_{2v} bzw. C_{3v} .

Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus dem Grundzustand von A ändert die Resultate bei Zuständen aus Termen der Gruppe 1 am wenigsten für $n=k$. Bei $n < k$ wird die Symmetrie des resultierenden Zustands erniedrigt ($CH_2: ^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3B_1(C_{2v})$, $BH_2: ^2\Pi_u \rightarrow ^2A_1(C_{2v})$, $CH_3: ^2A''_2 \rightarrow ^2A_1(C_{3v})$). Der Abstand R_m nimmt durch die Konfigurationswechselwirkung stets zu. Die Terme der Gruppe 2 sind identisch mit den Grundzuständen der betreffenden Atome. Mischt man Funktionen aus niedrig angeregten Termen von A zu, wird die Bindungsenergie merklich verbessert. Gleichzeitig nimmt R_m ab.

Vergleicht man die berechneten Größen mit den experimentellen, dann fällt vor allem der um den Faktor 1.2 bis 2.0 zu große Wert von R_m auf. Vermutlich würde die Berücksichtigung ionischer Funktionen hier zu einer erheblichen Verbesserung führen. R_m kommt dem experimentellen Wert um so näher, je höher angeregt der für die Bindung entscheidende Term von A ist. Die geometrische Struktur der Moleküle wird richtig wiedergegeben, wenn man nur die Spinvalenzstrukturen aus dem Term maximaler Multiplizität von A betrachtet. Die Rasse des energetisch tiefsten Zustandes einer bestimmten Multiplizität wird richtig bestimmt. Beim CH_2 wird die relative Lage der niedrigsten Zustände verschiedener Multiplizität nicht richtig wiedergegeben.

5. Spinvalenztheorie und Geometrie von Molekülen AH_n

A) Vergleich mit den Vorhersagen von Hansen

Die Aussagen von Hansen über die Struktur von Molekülen AH_n beruhen auf zwei Annahmen:

1. Für die Molekülbildung entscheidende Funktionen entstehen aus Termen maximaler Multiplizität von A durch Kopplung mit der Funktion höchster Multiplizität aus n Wasserstoffatomen im Grundzustand.
2. Man erhält Rasse und Punktgruppe eines bestimmten nach 1 gebildeten Zustands, indem man die Symmetrie von der höchsten ausgehend so lange verringert, bis ein adiabatischer Übergang in einen tief liegenden Term des vereinigten Atoms möglich ist (6).

Tabelle 10 enthält die nach dieser Methode gewonnenen Vorhersagen. Zum Vergleich sind die Resultate des vorhergehenden Abschnitts für Rechnungen ohne Konfigurationswechselwirkung angegeben. Abweichungen treten auf, wenn die obigen Bedingungen von mehreren Funktionen zugleich erfüllt werden. In diesen Fällen führen die Rechnungen für die angeregten Zustände zu einer Struktur niedrigerer Symmetrie. Bei den energetisch tiefsten Zuständen besteht in allen Fällen Übereinstimmung.

Molekül	Hansen	Diese Arbeit tiefster	angeregter Zustand
CH_4	$1A_1(T_d)$	$1A_1(T_d)$	
NH_3	$1A_1(C_{3v})$	$1A_1(C_{3v})$	
CH_3	$2A_2''(D_{3h})$	$2A_2''(D_{3h})$	
BH_3	$1A_1' + 1E''(D_{3h})$	$1A_1'(D_{3h})$	$1E(C_{3v})$
OH_2	$1A_1(C_{2v})$	$1A_1(C_{2v})$	
NH_2	$2B_1(C_{2v})$	$2B_1(C_{2v})$	
CH_2	$3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$	$3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$	
BH_2	$2\Sigma_u^- + 2\Pi_u(D_{\infty h})$	$2\Pi_u(D_{\infty h})$	$2A_2(C_{2v})$
BeH_2	$1\Sigma_g^+ + 1\Pi_g(D_{\infty h})$	$1\Sigma_g^+(D_{\infty h})$	$1A_2(D_{\infty h}) + 1B_2(C_{2v})$

Tabelle 10: Rasse und Struktur von Zuständen aus den Termen höchster Multiplizität von A

Will man mit diesem Verfahren auch die Grundzustände von Molekülen AH und deren Rasse bestimmen (bezüglich $C_{\infty v}$), ist die obige Annahme dahingehend abzuändern, daß der tiefste Term von A mit einer Multiplizität größer als n für Moleküle AH_n zu verwenden ist. Dadurch wird auch die berechnete Reihenfolge von 1A_1 und $^3\Sigma_g^-$ von CH_2 richtig wiedergegeben.

Es fragt sich, ob man das Verfahren von Hansen zur Bestimmung von Rasse und Struktur auf Zustände aus beliebigen tiefliegenden Termen von A verallgemeinern kann. Dies geht nicht immer, wie man aus den Resultaten für die Funktionen von NH_2 aus 2D_u von N ersieht. Das vereinigte Atom F besitzt keine tiefliegende Terme, die bei Reduzierung der Kugelsymmetrie auf $D_{\infty h}$ in ein $^2\Delta_g$ übergehen. Eine adiabatische Korrelation ist nur in gewinkelter Symmetrie möglich.

B) Einfluß höherer Austauschintegrale und abgeschlossener Schalen

Die in Abschnitt 2 bereits erwähnten Thesen von Heitler über geometriestimmende Elemente in der Theorie der Spinvalenz beruhen auf der Annahme, daß die Termfunktionen benachbarter Atome nur wenig überlappen. Unter dieser Voraussetzung sind die höheren Austauschintegrale dem Betrage nach klein gegenüber einfachen Austauschintegralen. Tabelle 11 enthält Werte verallgemeinerter Coulomb- und Austauschintegrale bei verschiedenen Abständen R für CH_2 (A_1 -Funktionen aus 3P_g von C , $\alpha=90^\circ$) und BeH_2 (Σ_g^- -Funktionen aus 3P_u von Be , $\alpha=180^\circ$).

	R	$\bar{A}_0$	$\bar{A}_1$	$\bar{A}_2$
CH_2	6.5	-.1474 -3	-.1661 -3	-.1721 -5
	4.0	.3695 -2	-.1113 -1	-.3144 -2
	2.9	.3409 -1	-.2705 -1	-.2291 -1
BeH_2	6.5	-.2560 -2	-.3092 -2	-.2370 -3
	4.0	-.3564 -1	-.3905 -1	-.3763 -3
	2.75	-.6429 -1	-.7832 -1	-.1597

Tabelle 11: Coulomb- und Austauschintegrale ($c \cdot 10^{-n}$)

In der Umgebung des Minimums der Potentialflächen ($R=2.9$ für CH_2 , $R=2.75$ für BeH_2) für die Funktion mit der niedrigsten Multiplizität haben die A_1 ungefähr die gleiche Größenordnung. Bei Variation von α ändern sie sich so, daß keinem dieser drei Terme allein geometriestimmende Wirkung zugesprochen werden kann (Abb.13). Erst bei sehr viel größeren Abständen ($R=6.5$) wird $|A_2|/|A_1|$ hinreichend klein, um die Heitlerschen Vorstellungen diskutieren zu können. Dabei wollen wir uns auf die Untersuchung der bereits genannten Zustände von BeH_2 und CH_2 beschränken. In allen anderen Fällen ergibt sich nichts qualitativ Neues. Die Ergebnisse für CH_2 sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

$\alpha =$	180°	120°	90°	60°	Fall
	-.3876	-.3877	-.3882	-.3787	A
	-.3876	-.3924	-.3946	-.3841	B
	-.3867	-.3878	-.3884	-.3864	C
	-.3868	-.3868	-.3871	-.3855	D
	-.4785	-.4797	-.4807	-.4784	E
	-.4792	-.4804	-.4818	-.4694	F

Tabelle 12: $E(\alpha)$ für 1A_1 von CH_2 in verschiedenen Methoden, $R=6.5$ at.E., $E(\alpha)$ in 10^{-3} at.E.

Vernachlässigt man die abgeschlossenen Schalen von C und berücksichtigt nur Coulomb- und einfache Austauschintegrale in der Definition von Heitler (Fall A), dann ist das Energieminimum bei 90° sehr schwach ausgebildet. Es liegt jedoch nicht bei $\alpha=180^\circ$, wie Heitler annahm. Verantwortlich für die Lage des Minimums sind Dreizentrenintegrale in den einfachen Austauschintegralen. Im Fall B wird eine Konfigurationswechselwirkung mit 1A_1 -Funktionen aus 1D_g und 1S_g von C durchgeführt. Ansonsten gelten die gleichen Näherungen wie im Fall A. Das Minimum bei $\alpha=90^\circ$ ist jetzt sehr viel deutlicher ausgeprägt. Die diesbezügliche Vermutung von Heitler wird folglich bestätigt. Den gleichen Effekt erhält man, wenn man statt der Zumischung anderer Funktionen die höheren Austauschintegrale zwischen den Valenzelektronen von A und den Funktionen von H berücksichtigt (Fall C). Diese zusätzlichen Terme kann man

deshalb als symmetriestabilisierend bezeichnen. Nimmt man statt der Heitlerschen Integrale das verallgemeinerte Coulomb- und Austauschintegral $\bar{A}_0$ und $\bar{A}_1$ (Fall D), wird $E(\alpha)$ noch flacher als im Fall A. Bis jetzt wurden die abgeschlossenen Schalen von C nicht berücksichtigt. Dies geschieht in E und F. Fall E enthält die Energie des Systems $C+H_2$, Fall F die Energie von $C+H+H$. Die Unterschiede in den Werten von $E(\alpha)$ in diesen beiden Fällen sind eine Folge der verschiedenen Aufspaltung des Hamiltonoperators. Sie macht sich um so stärker bemerkbar, je mehr sich die zwei H-Atome nähern, d.h. je schlechter der $^3\Sigma_u^+$ Zustand von H_2 durch ein antisymmetrisches Produkt von zwei 1s-Orbitalen an den H-Kernen approximiert wird. Fall D unterscheidet sich von E nur durch die Vernachlässigung der inneren Schalen an C. Die Abhängigkeit der Energie von α ist hier fast gleich. Bei kleineren Abständen verändern die inneren Schalen von C die Lage des Minimums mehr. Dies wird in Abb.14 für $R=2.9$ gezeigt. Die Kurve I entspricht Fall D, II entspricht E. Der Einfluß einer inneren Schale auf die Winkelabhängigkeit der Energie ist proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen dem Orbital dieser Schale und einem 1s-Orbital von H. An der Verschiebung in Abb.14 sind deshalb fast nur die 2s-Elektronen von C beteiligt. Im allg. können innere Schalen die durch die Valenzelektronen gegebene Struktur nicht ändern. Ein qualitativer Einfluß auf die Geometrie ist nur zu erwarten, wenn ein wenig ausgeprägtes Minimum in der Nähe der gestreckten Form liegt.

α	=	180°	165°	150°	120°	Fall
		-.847	-.832	-.801	-.673	A,C
		-.871	-.859	-.823	-.690	D,E,F

Tabelle 13: $E(\alpha)$ für BeH_2 in 10^{-2} at.E., $R=6.5$

Die Resultate für BeH_2 stehen in Tabelle 13. In der ersten Zeile sind höhere Austauschintegrale vernachlässigt, in Zeile zwei sind sie berücksichtigt. Vernachlässigung der K-Schale von Be, Wahl der Austauschintegrale (nach Heitler oder verallgemeinert) und die Aufspaltung des Hamiltonoperators sind ohne Einfluß auf $E(\alpha)$. Die Buchstaben in der letzten Spalte bezeichnen die bei CH_2 unterschiedenen Fälle, die hier "miteinander entartet" sind. Das Minimum liegt stets

bei $\alpha=180^\circ$. Es ist viel deutlicher ausgeprägt als bei CH_2 . Höhere Austauschintegrale haben keinen Einfluß auf die Winkelabhängigkeit der Energie, sie führen lediglich zu einer allgemeinen Energieerniedrigung. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für Zustände mit einem Minimum in der höchst möglichen Symmetrie des Moleküls.

C) Struktur höherer Multipletts

Es ist bekannt, daß bei Variation geometrischer Parameter α, β ein Zusammenhang besteht zwischen der Größe des Überlappungsintegrals von Valenzorbitalen an verschiedenen Atomen und der Bindungsenergie. Für Spinvalenzstrukturen aus Termen maximaler Multiplizität von A läßt sich hieraus eine entsprechende Relation für Mehrelektronenfunktionen ableiten (5), und zwar liegt das Minimum der Energie $E(\alpha, \beta, \dots)$ in der Nähe des Maximums von $S(\alpha, \beta, \dots)$. Die Funktion $S(\alpha, \beta, \dots)$ läßt sich wegen ihrer einfacheren Form sehr viel besser untersuchen als der entsprechende analytische Ausdruck für den Erwartungswert des Hamiltonoperators.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde nur die Lage des Energieminimums für die Zustände niedrigster Multiplizität von AH_n berücksichtigt. Zustände höherer Multiplizität haben entweder nur ein sehr flaches Minimum für große Werte von R oder sind abstoßend. Trotzdem kann man fragen, wo bei festgehaltenem R das Minimum von $E(\alpha, R)$ liegt. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man zu dem Schluß kommen, daß sich verschiedene Spinzustände aus den gleichen Ortsfunktionen der beteiligten Atome hinsichtlich der räumlichen Struktur nicht unterscheiden. Die Abbildungen 15 - 18 enthalten $E(\alpha)$ für resp. $1, 3, 5A_1$ von BeH_2 aus $3P_u$ von Be, $2, 4, 6B_1$ von BH_2 aus $4P_g$ von B, $1, 3, 5A_1$ von CH_2 aus $3P_g$ von C und $2, 4, 6B_1$ von NH_2 aus $4S_u$ von N. Man sieht, daß die Lage des Minimums von der Kopplung zwischen den Termfunktionen abhängt. Mit dem oben erwähnten Zusammenhang zwischen $S(\alpha)$ und $E(\alpha)$ soll dies näher untersucht werden.

Wir verwenden wieder das Koordinatensystem in Abb.9. Es sei $\beta=(180-\alpha)/2$. Für $\beta=0$ ist das Molekül also linear. Die Orbitale

werden wie in Tabelle 1 benannt.

Bezeichnung: $S = \langle s|h_1 \rangle = \langle s|h_2 \rangle$
 $P = \langle 2p|h_1 \rangle$, wenn h_1 auf der durch das p-Orbital ausgezeichneten Achse liegt.
 $H = \langle h_1|h_2 \rangle$
 U_i verallgemeinertes Überlappungsintegral analog zu $\bar{A}_i$
 $U(t) = [c(t,i)U_i]$ Quadrat der Norm für die Funktion der Multiplizität t

Innere Schalen werden vernachlässigt. Für die A_1 -Funktionen von BeH_2 erhält man folgende Ausdrücke für die Überlappungsintegrale:

$$\begin{aligned} U_0 &= 1-H^2 \\ U_1 &= \{S^2(1-H)\}/2 + \{P^2(1+H)\cos^2\beta\}/2 \\ U_2 &= 4S^2P^2\cos^2\beta \end{aligned}$$

H ist viel kleiner als S oder P , solange der Abstand $\overline{H^1H^2}$ größer ist als $R=\overline{AH}$. Führende Terme in der Winkelabhängigkeit von $U(t)$ sind die Komponente $(P^2\cos^2\beta)/2$ von U_1 und U_2 . In der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes für 1A_1 ($R=2.75$) sind sie ungefähr gleich groß. Mit wachsendem R nimmt U_2 stärker ab. Bei Berücksichtigung des Vorzeichens der Spin-kopplungskoeffizienten aus Tabelle 14 erhält man Maxima der Norm für folgende Werte von β :

$$\begin{aligned} U(1) \quad \beta &= 0, \\ U(3), U(5) \quad \beta &> 0. \end{aligned}$$

Für $\beta=90^\circ$ verschwindet die Norm von $U(t)$ wegen der Identität der 1s-Orbitale an den beiden Wasserstoffatomen.

t	c(t,0)	c(t,1)	c(t,2)	
1	1	2	1	Be und C
3	1	-	-1	
5	1	-4	1	
2	1	2	1	B und N
4	1	-1	-2	
6	1	-6	3	

Tabelle 14: Spinkopplungskoeffizienten

Für die A_1 -Funktionen von CH_2 erhält man die Überlappungsintegrale

$$\begin{aligned} U_0 &= 1-H^2 \\ U_1 &= \{P^2(1+H\cos 2\beta)\}/2 \\ U_2 &= P^4\sin^2 2\beta \end{aligned}$$

Führender Term in der Winkelabhängigkeit ist hier U_2 . Die Lage des Maximums von $U(t)$ ist deshalb durch das Vorzeichen von $c(t,2)$ gegeben. Für $c(t,2) < 0$ ist $\beta_{\max} = 0$, für $c(t,2) > 0$ ist $\beta_{\max} \sim 45^\circ$. Die Integrale U_i für die B_1 -Funktionen von BH_2 und NH_2 stimmen bis auf einen Faktor $2/3$ bei U_1 und $1/3$ bei U_2 mit denen für BeH_2 resp. CH_2 überein. An der Lage des Maximums von $U(t)$ ändert sich dadurch nichts. Ein Vergleich mit den Abb. 15 - 18 zeigt qualitative Übereinstimmung zwischen dem hier abgeschätzten Wert von $\beta_{\max}$ und dem berechneten Energieminimum in allen Fällen. Die Inkonsequenz in der Ableitung dieser Beziehung durch Berücksichtigung der inneren Schalen von A in $E(\beta)$ und ihre Vernachlässigung in $U(t, \beta)$ wird durch die Resultate in Abschnitt 5B gerechtfertigt.

6. Vor- und Nachteile der Spinvalenztheorie

Es ist prinzipiell möglich, im Rahmen der Spinvalenztheorie beliebig genaue Lösungen der Schrödingergleichung für ein Molekül zu berechnen. Wegen der geringen Flexibilität von Spinvalenzstrukturen konvergiert eine solche Entwicklung im allgemeinen schlecht. Nur bei sehr großen Abständen zwischen den Atomen bilden schon eine einzige oder wenige Valenzstrukturen gute Näherungslösungen. Sinnvoll ist die Anwendung der Methode für Eigenschaften der Moleküle, die sich bei adiabatischer Änderung der Entfernung zwischen den Atomen nicht oder nur wenig ändern. Hierzu gehört die geometrische Struktur eines bestimmten Zustands und die energetische Reihenfolge von Spinzuständen aus einem Term der beteiligten Atome. Für große Abstände R erleichtert eine Klassifizierung von Energiebeiträgen nach Permutationsoperatoren die Deutung der Resultate.

Hat R die Größenordnung der Gleichgewichtsabstände in Molekülen, dann genügen für eine quantitative Beschreibung nicht die niedrig angeregten Terme der neutralen Atome. Hinreichend genaue Ergebnisse kann man nur durch Beteiligung sehr vieler hoch angeregter Atomterme oder durch Hinzunahme ionischer Terme erhalten. Im letzten Fall treten rechentechnische Schwierigkeiten auf, da sich eine ionische Termfunktion

nicht durch den gleichen Minimalsatz von Orbitalen approximieren läßt wie die Termfunktion eines neutralen Atoms. Mehrelektronenfunktionen aus Molekülorbitalen enthalten zahlreiche ionische Komponenten. Deswegen gewinnt man in diesem Bereich der Energiehyperfläche mit der MO-Methode auf einfachere Weise quantitativ gute Resultate.

Mathematischer Anhang

1. Schema zur Berechnung der Matrixelemente des Operators V

In Abschnitt 3A wurde gezeigt, daß sich die Auswertung der Matrixelemente des Hamiltonoperators für ein zweiatomiges Molekül AB in der Spinvalenztheorie auf die Berechnung der Integrale

$$\langle \det(A_i B_i) | V | \det(A_j) \cdot \det(B_j) \rangle$$

reduziert. Dabei sind A_i, A_j, B_i, B_j Produkte von Orbitalen der Atome A und B. Hier wollen wir ein System aus beliebig vielen Atomen mit insgesamt N Elektronen untersuchen. Dafür ist es zweckmäßig, die Orbitale durchzunummerieren. Orbital $d_1, \dots, d_{N_a}$ gehöre zu Atom A, $d_{N_a+1}, \dots, d_{N_a+N_b}$ zum Atom B etc. Das obige Integral hat dann die Form

$$\begin{aligned} \text{A.1} \quad & \langle \det(d_1(1), d_2(2), \dots, d_N(N)) | V | \\ & \det(d'_1(1), \dots, d'_{N_a}(N_a)) \det(d'_{N_a+1}(N_a+1), \dots) \rangle \end{aligned}$$

Der Operator V ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung von Elektronen, die in der Funktion rechts von V einem bestimmten Atom zugeordnet sind. Diese Restsymmetrie erlaubt die Vertauschung von V mit sämtlichen Permutationsoperatoren in der rechten Funktion. Bis auf einen Faktor $(N_a! N_b! N_c! \dots)^{1/2}$ geht A.1 über in

$$\text{A.2} \quad I_V = \langle \det(d_1(1) d_2(2), \dots, d_N(N)) | V | d'_1(1) d'_2(2), \dots, d'_N(N) \rangle$$

Bei der Berechnung von I_V treten zwei Schwierigkeiten auf:

1. Orbitale verschiedener Atome sind nicht zueinander orthogonal
2. V ist nicht symmetrisch bezüglich der Vertauschung beliebiger Elektronen.

Es ist einfacher, diese Probleme nacheinander zu lösen. Wir behandeln deshalb zunächst die Berechnung des Integrals

$$\text{A.3} \quad I_W = \langle \det(d_1 \dots d_N) | W | d'_1 \dots d'_N \rangle$$

$$\text{A.4} \quad W = W_0 + W_1 + W_2 = \text{const} + \sum_i w_1(i) + 0.5 \cdot \sum_{i \neq j} w_2(i, j)$$

W ist ein spinunabhängiger, symmetrischer Operator bestehend

aus einer Konstanten und Summen von Ein- und Zweielektronenoperatoren. Ein systematischer Weg zur Berechnung von I_W stammt von Löwdin (21).

Bezeichnung: $s_{ij} = \langle d_i | d_j' \rangle$

$$D = \det(s_{ij})$$

D_{kl} Minor erster Ordnung von D

$D_{ij.kl}$ Minor zweiter Ordnung von D

$$\{k|w_1|1\} = \langle d_k | w_1 | d_1' \rangle$$

$$\{ij|kl\} = \langle d_i(1)d_j(2) | w_2(1,2) | d_k'(1)d_l'(2) \rangle$$

Nach Löwdin gilt:

$$A.5 \quad I_W = W_0 \cdot D + \sum_{k,l} D_{kl} \{k|w_1|1\} + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l D_{ij.kl} (\{ij|kl\} - \{ji|kl\})$$

Zur Auswertung von A.5 benötigt man außer den Ein- und Zweielektronenintegralen insgesamt $(N(N-1)/2)^2$ Determinanten vom Grad N-2. Da im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkung sehr viele Integrale vom Typ A.5 auftreten, ist die Anwendbarkeit dieser Formel auf Systeme mit einer sehr kleinen Zahl von Elektronen beschränkt. Eine große Einsparung an Rechenzeit kann man durch systematisches Ausnutzen der Orthogonalität von Orbitalen mit verschiedenem Spin erreichen. Für $I_W \neq 0$ ist die Zahl der Orbitale mit α -Spin auf beiden Seiten des Operators gleich, sie sei N^α . Man ordne die Orbitale $d_1, \dots, d_N$ und $d_1', \dots, d_N'$ mit Hilfe von Permutationsoperatoren Q und Q' so um, daß die Elektronen 1, 2, ..., N in Orbitalen mit α -Spin sitzen. In der neuen Reihenfolge sollen die Orbitale durch Unterstreichung gekennzeichnet werden.

$$A.6 \quad Q d_1(1) d_2(2) \dots d_N(N) = \underline{d}_1(1) \underline{d}_2(2) \dots \underline{d}_N(N)$$

Das Integral I_W ändert sich wegen der Symmetrie von W hierbei nur um einen Faktor $f = \text{sign}(QQ')$. Nach Ausführung der Permutationen zerfällt die Matrix (s_{ij}) .

$$A.7 \quad D = f \underline{D}^\alpha \underline{D}^\beta \quad \text{Mit } \underline{D}^\alpha = \det(\underline{s}_{ij}) \quad i, j = 1, 2, \dots, N^\alpha$$

$$\underline{D}^\beta = \det(\underline{s}_{ij}) \quad i, j = N^\alpha + 1, \dots, N$$

Die Einelektronenintegrale $\{i|w_1|j\}$ verschwinden, wenn $\underline{d}_i$ und $\underline{d}_j$ verschiedenen Spin haben. Dadurch vereinfacht sich das Integral über den Operator W1 zu

$$A.8 \quad I_{W1} = fD^{\alpha} \sum_{k,l=1}^{N^{\alpha}} D_{kl} \{k|w_1|l\} + fD^{\beta} \sum_{k,l=1}^{N^{\beta}} D_{kl} \{k|w_1|l\}$$

Bei den Integralen des 2-Elektronenoperators w_2 sind drei Fälle zu unterscheiden:

- a) alle beteiligten Orbitale haben den gleichen Spin
 - b) je ein Orbital rechts und links von w_2 hat α -Spin,
 - c) a oder b treffen nicht zu, dann verschwindet das Integral.
- Entsprechend zerfällt I_{W2} in zwei Teile.

$$A.9 \quad I_{W2} = f \cdot \left(\sum_{1 \leq i < j \leq N^{\alpha}} \sum_{1 \leq k < l \leq N^{\alpha}} D_{ij,kl} (\{ij|kl\} - \{ji|kl\}) \right) \\ + \sum_{1 \leq i < j \leq N^{\alpha}} \sum_{1+N^{\alpha} \leq k < l \leq N} D_{ij,kl} (\{ij|kl\} - \{ji|kl\}) \\ + f \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} \sum_{k=1}^{N^{\alpha}} \sum_{j=N^{\alpha}+1}^N \sum_{l=N^{\alpha}+1}^N D_{ik} D_{jl} \{ij|kl\}$$

Für größere Systeme ist $N^{\alpha} \sim N/2$. In A.9 ist die Zahl der benötigten Minoren zweiter Ordnung gegenüber A.5 auf etwa ein Achte reduziert worden. Wichtig ist ebenfalls, daß der Grad dieser Minoren von $N-2$ auf etwa $N/2-2$ herabgesetzt werden konnte, denn die Rechenzeit für den Wert einer Determinante steigt quadratisch mit dem Grad. Natürlich erhält man auch einen Zeitgewinn bei den Minoren 1.Ordnung in A.8 und A.9 gegenüber A.5. Doch fällt dieser nicht so sehr ins Gewicht, da Minoren 1.Ordnung unmittelbar aus denen 2.Ordnung berechnet werden können, und ihre Anzahl nicht mit N^4 sondern N^2 ansteigt. Kurz vor Beendigung dieser Arbeit erhielten wir Nachricht von einer Dissertation an der Princeton Universität (USA), in der die Formeln A.7 - A.9 für Rechnungen in der VB-Methode ebenfalls abgeleitet wurden (22).

Wenden wir uns nun dem zweiten Problem zu, der Ersetzung von W durch den uns eigentlich interessierenden Operator V . Es sei $t_i = k$, wenn das Orbital d_i^j zu einer Termfunktion des k 'ten Atoms gehört. t_i kann als zusätzlicher Index dienen.

$$A.10 \quad d_i^j(j) = d_i^j(t_i, j)$$

Der Operator V besteht aus der potentiellen Energie der Kerne V_0 und den Ein- und Zweielektronenanteilen V_1 bzw. V_2 .

$$A.11 \quad V_1 = \sum_i v_1(i) - u(t_i, i) = \sum_i z_i(i)$$

$$A.12 \quad V_2 = 0.5 \sum_{i \neq j} v_2(i, j) (1 - \delta_{t_i, t_j}) = \sum_{i, j} z_{ij}(i, j)$$

$$A.13 \quad V = V_0 + V_1 + V_2$$

v_1 ist die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und allen Kernen, $u(t_i, j)$ die Wechselwirkung mit dem Kern t_i und $v_2(i, j)$ die Elektron-Elektronwechselwirkung. Die Darstellung von V_1 und V_2 durch A.11 und A.12 gilt nur für die in A.2 gewählte Zuordnung der Elektronen zu den Orbitalen (Elektron i in $d_i^!$). Berücksichtigt man, daß der Operator z_i nur in Verbindung mit $d_i^!$ auftritt und analog z_{ij} nur mit $d_i^! d_j^!$, dann kann man die Formel von Löwdin sofort auf den hier vorliegenden Fall verallgemeinern.

$$A.14 \quad I_V = D \cdot V_0 + \sum_{i, j} D_{ij} \langle d_i | z_j | d_j^! \rangle + \sum_{i < j} \sum_{k < l} D_{ij, kl} \langle (d_i d_j - d_j d_i) | z_{kl} | d_k^! d_l^! \rangle$$

Sei Q eine Permutation der Elektronenindizes.

$$A.15 \quad Q(1, 2, \dots, N) = (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$$

Es ist bekannt, daß die Permutation der Elektronen durch den Operator Q in einer symmetrischen Funktion $F(f_1(1), \dots, f_N(N))$ zum gleichen Resultat führt wie eine Permutation der Indizes der Funktionen f_i mit $P=Q^{-1}$.

$$A.16 \quad F(f_1(Q_1), f_2(Q_2), \dots, f_N(Q_N)) = F(f_{P_1}(1), f_{P_2}(2), \dots, f_{P_N}(N))$$

Sei Q speziell eine Permutation, durch die den Elektronen $1, 2, \dots, N^\alpha$ Spinorbitale $d_i^!$ mit α -Spin zugeordnet werden. I_V ist gegenüber einer Umnumerierung von Elektronen invariant.

$$A.17 \quad I_V = \langle \det(d_1(Q_1), \dots, d_N(Q_N)) | V_0 + \sum_i z_{P_i}(i) + \sum_{i < j} z_{P_i, P_j}(i, j) | d_{P_1}^!(1) \dots d_{P_N}^!(N) \rangle$$

mit

$$A.18 \quad z_{P_i}(i) = v_1(i) - u(t_{P_i}, i)$$

$$A.19 \quad z_{P_i, P_j}(i, j) = v_2(i, j) \cdot (1 - \delta_{t_{P_i}, t_{P_j}})$$

Die Funktion links vom Operator V in A.17 ist antisymmetrisch. Eine Umordnung der Orbitale $d_1, \dots, d_N$ ändert den Wert von I_V nur um einen Faktor ± 1 . Demnach ist es möglich, das Integral A.2 auf eine Form zurückzuführen, die Voraussetzung für eine Anwendung der vereinfachten Beziehungen A.7 - A.9 war. Es bezeichne wieder $\underline{d}_i' = d_{p_i}'$, $\underline{t}_i = t_{p_i}$ und $\underline{d}_i$ die Orbitale d_j in einer spingeordneten Reihenfolge. Da die Ein- und Zweielektronenoperatoren nach A.17 eindeutig durch die im Integral rechts stehenden Funktionen gekennzeichnet sind, kann man A.7 - A.9 übernehmen, sofern man folgende Substitutionen durchführt:

$$A.20 \quad \{\underline{i}|w_1|\underline{j}\} \rightarrow \{\underline{i}|v_1-u(\underline{t}_j)|\underline{j}\}$$

$$A.21 \quad \{\underline{ij}|\underline{kl}\} \rightarrow \{\underline{ij}|\underline{kl}\}(1-\delta_{\underline{t}_k, \underline{t}_l})$$

Wegen des Faktors $1-\delta_{\underline{t}_k, \underline{t}_l}$ werden viele Minoren 2.Ordnung von $\underline{D}^\alpha$ und $\underline{D}^\beta$ nicht benötigt. Dadurch verläuft die Berechnung von Matrixelementen des Operators V etwas schneller als die des vollen Hamiltonoperators.

2. Organisation des Rechenprogramms

Das Programm zur Berechnung von Punkten der Energiehyperfläche nach der Spinvalenztheorie zerfällt in drei Teile:

- P1) Einlesen der Daten zur Spezifizierung der Atomorbitale, Molekülgeometrie, Spinvalenzstrukturen und Konfigurationswechselwirkung,
- P2) Berechnung aller benötigten Ein- und Zweielektronenintegral
- P3) Auswertung der Matrixelemente des Hamiltonoperators nach der zuvor beschriebenen Methode, Durchführung einer Konfigurationswechselwirkung.

Die 3 Teile sind voneinander unabhängig, die Übermittlung von Daten erfolgt durch Zwischenbänder. Die Teilprogramme können in beliebiger Reihenfolge - gesteuert von Karten in den Datensätzen - aufgerufen werden. P2 besteht im wesentlichen aus dem Integralerzeugungsteil des QCPE-Programms 92 IBMOL (23). Für Moleküle AH_n mit hoher Symmetrie wurden spezielle Versionen von P2 angefertigt, die bei der Berechnung von Elektronen-

wechselwirkungsintegralen die Geometrie des Moleküls voll ausnutzen. Bei Änderung eines Strukturparameters im Molekül werden nur solche Integrale neu berechnet, deren Wert sich ändert.

In P3 werden für die Diagonalisierung bei Konfigurationswechselwirkung die QCPE-Programme GIVENS (24) und CEIG (25) verwendet. Die Auswertung von Matrixelementen des Operators V ist vorläufig auf Systeme mit maximal 12 Elektronen beschränkt. Diese Begrenzung kann durch ein anderes Programm zur Berechnung der Minoren 2.Ordnung aufgehoben werden.

Das Programm ist in Fortran IV für eine IBM 7094 I geschrieben. Es benutzt die Overlay-Struktur des IBSYS-Systems und benötigt 3 Bandeinheiten zur Zwischenspeicherung. Alle Rechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt. Für die Interpolation der Punkte auf der Energiehyperfläche und die Bestimmung des Minimums diente das ALGOL-Programm OPTIMIERUNG von Helfrich (26).

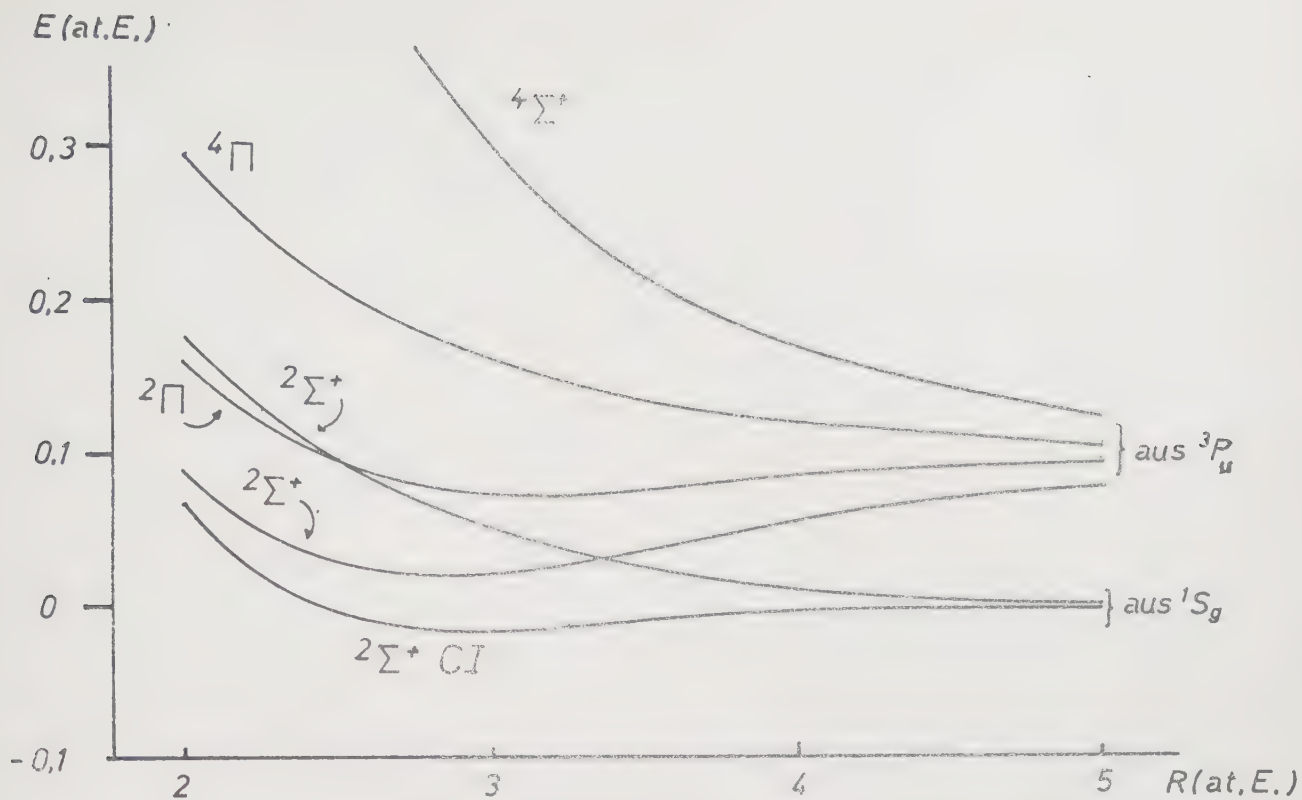


Abb. 1 : $E(R)$ für BeH, Spinvalenzmethode

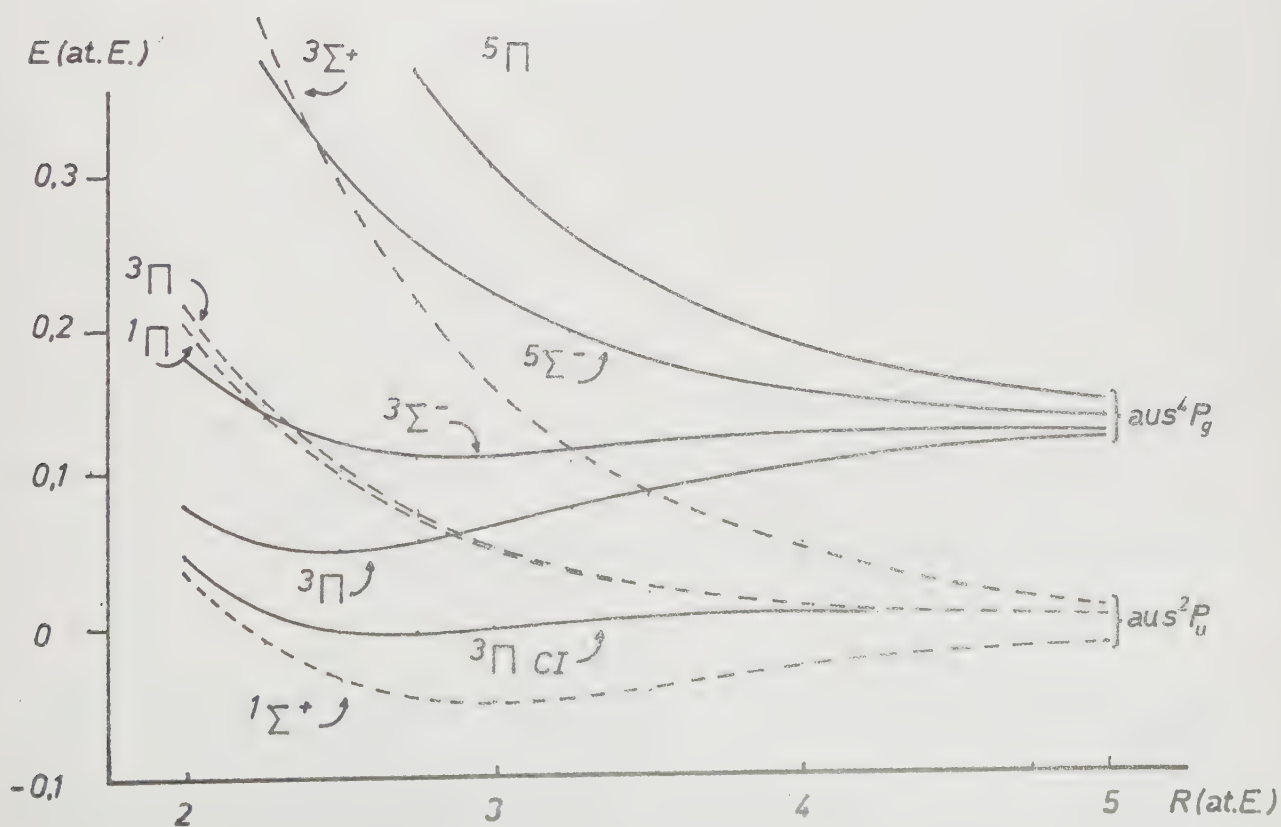


Abb. 2 : $E(R)$ für BH, Spinvalenzmethode

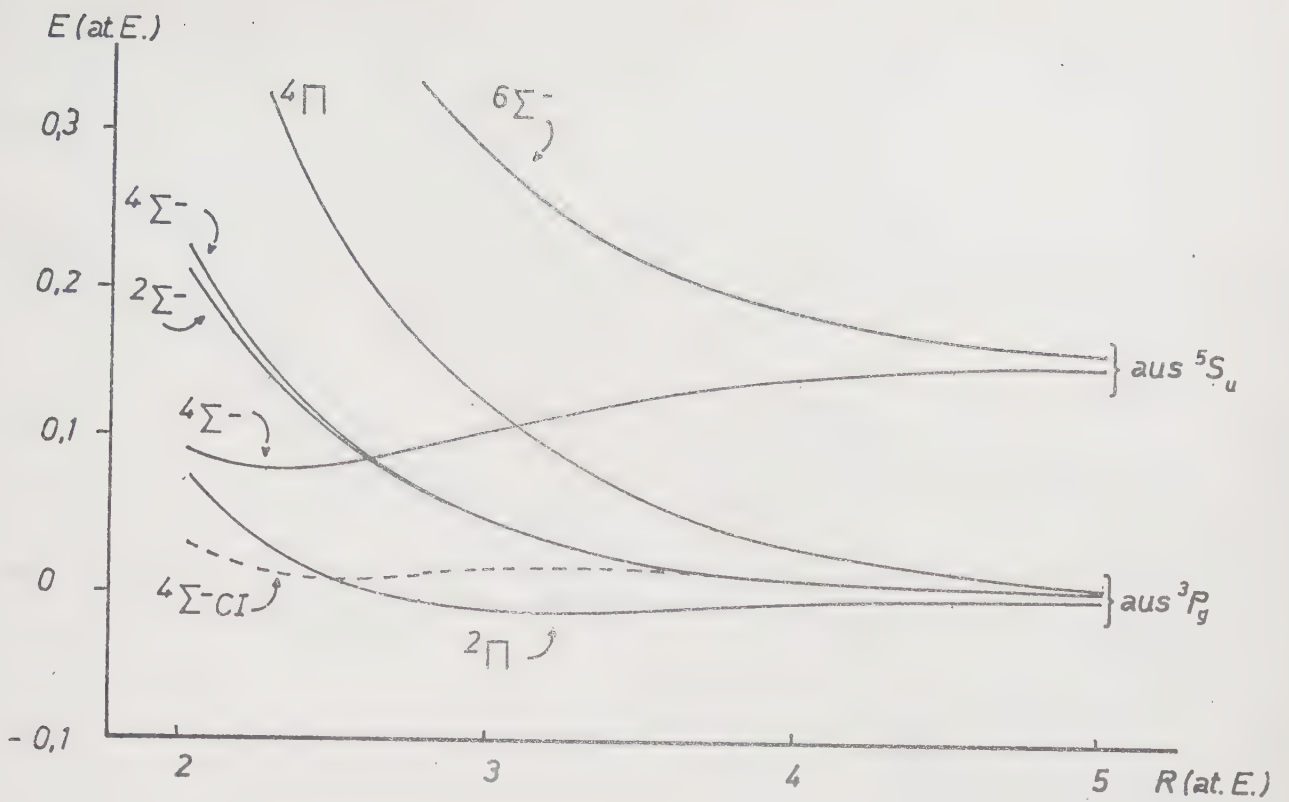


Abb. 3 : $E(R)$ für CH , Spinvalenzmethode

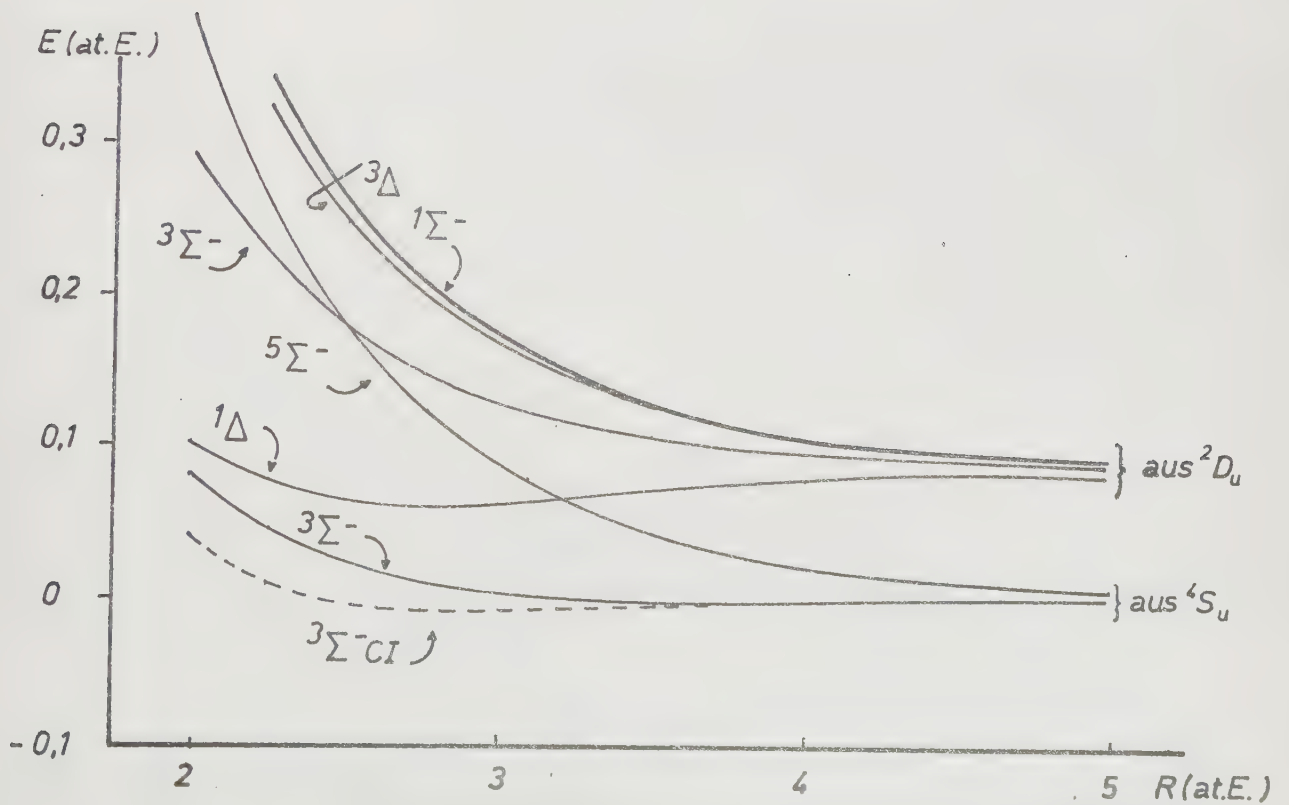


Abb. 4 : $E(R)$ für NH , Spinvalenzmethode

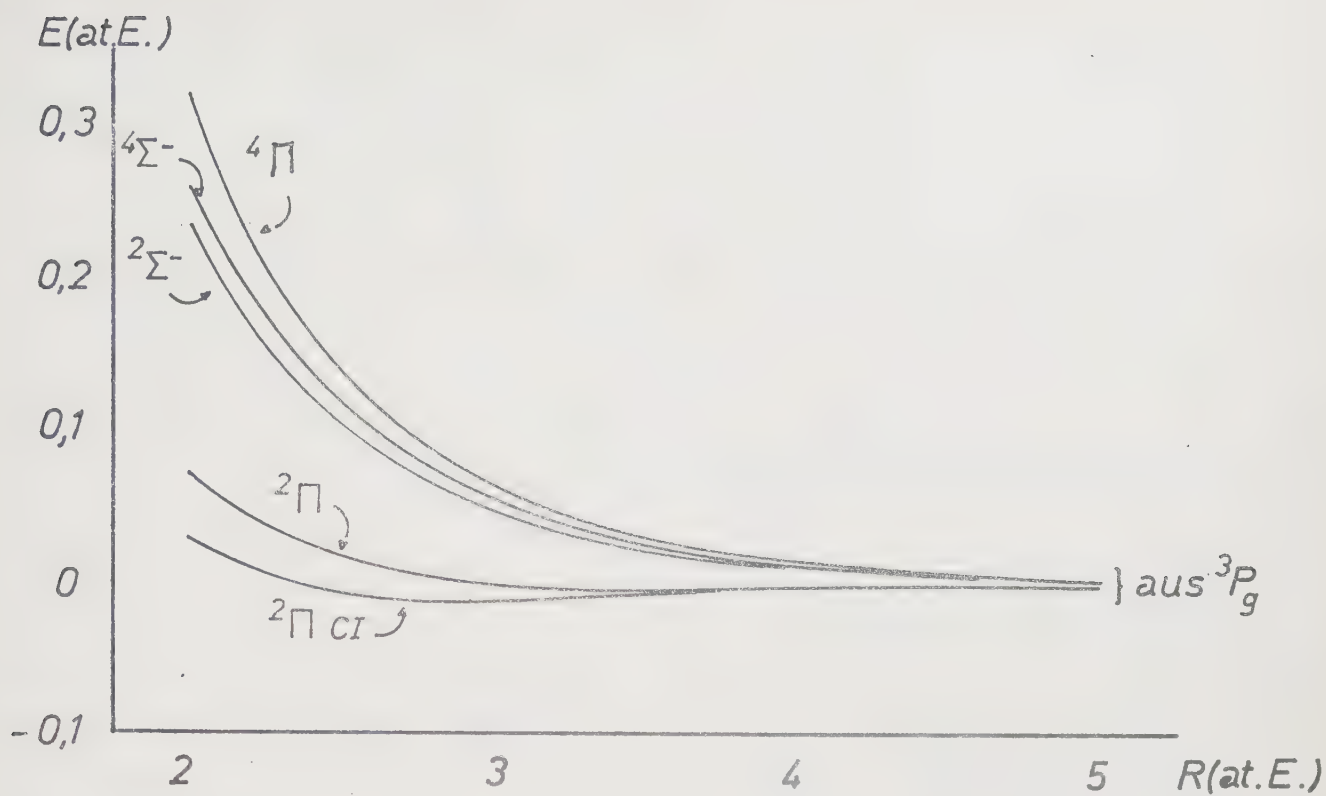


Abb. 5 : $E(R)$ für OH, Spinvalenzmethode

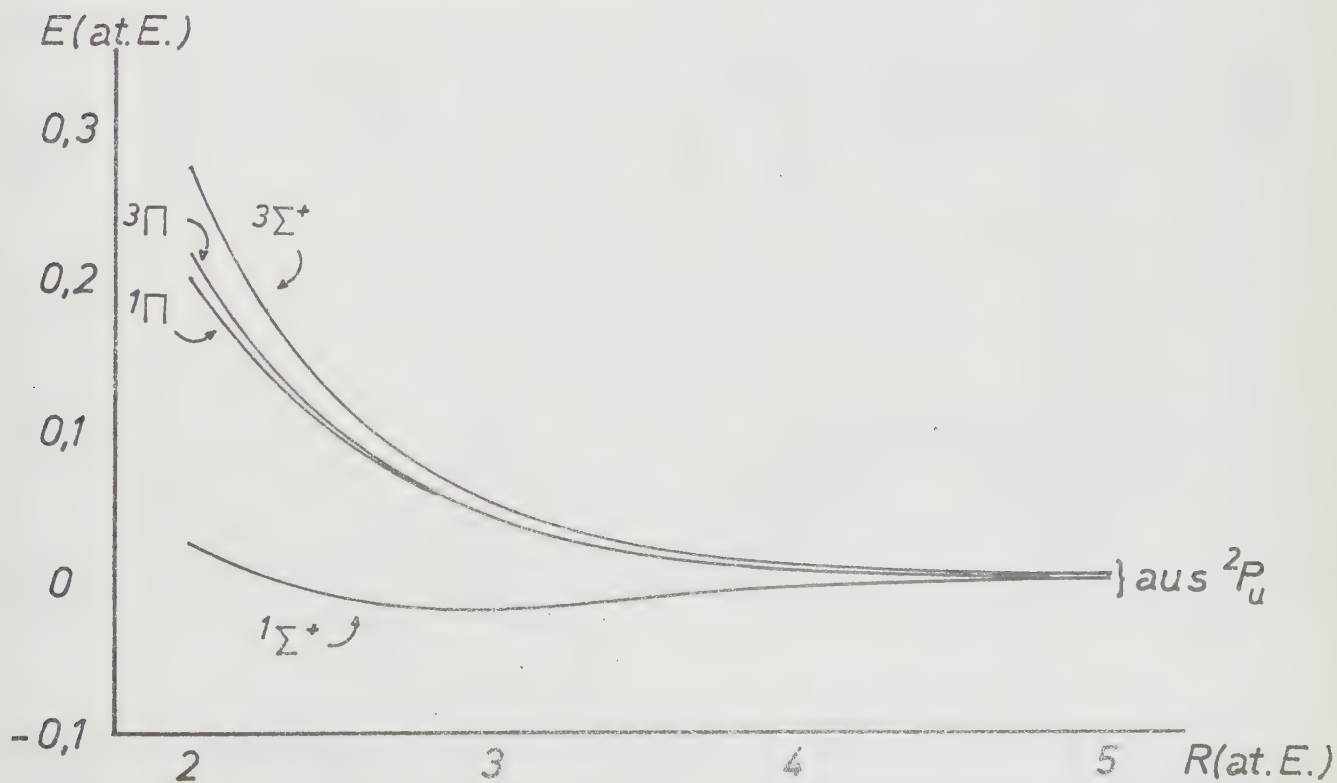


Abb. 6 : $E(R)$ für FH, Spinvalenzmethode

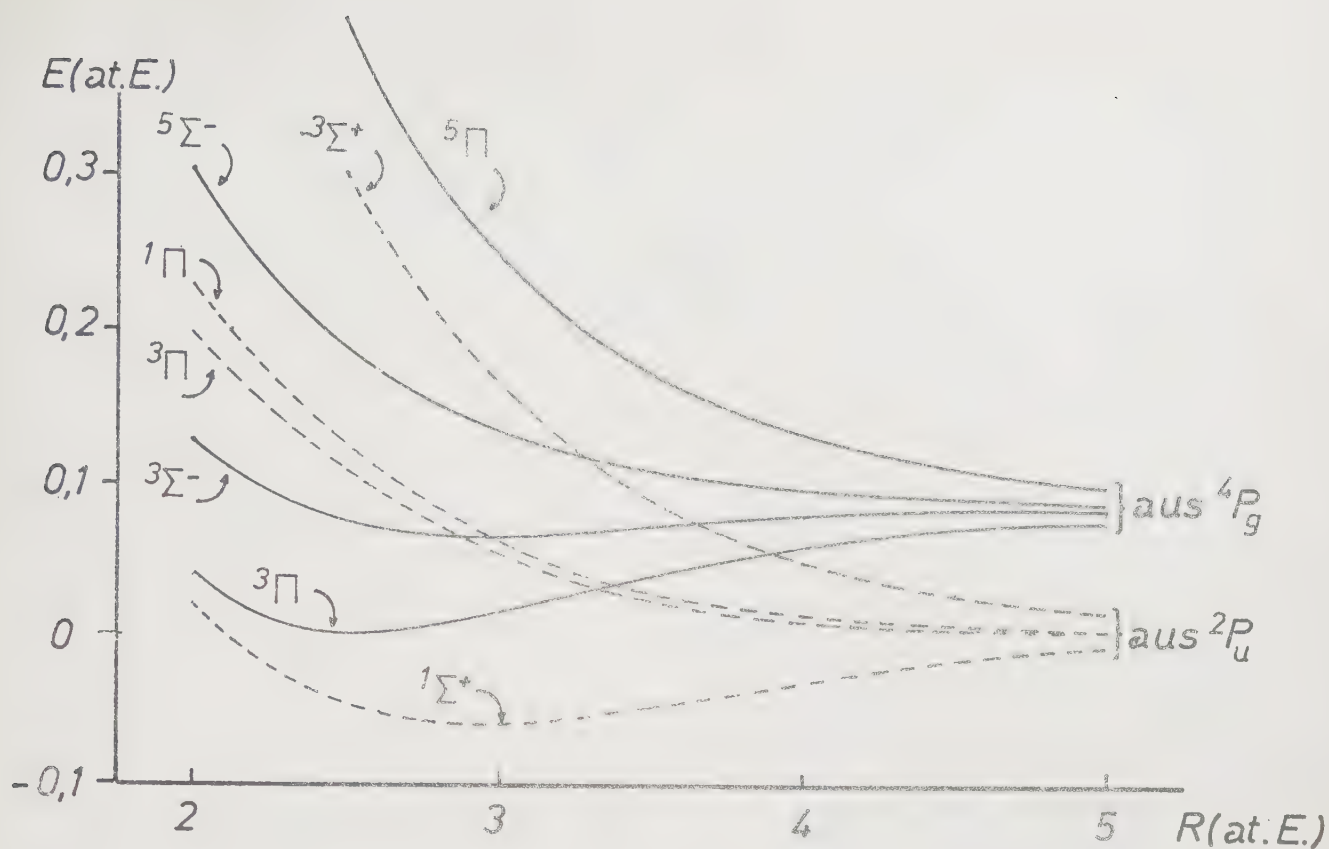


Abb. 7 : $E(R)$ für BH, Erwartungswert des Hamiltonoperators

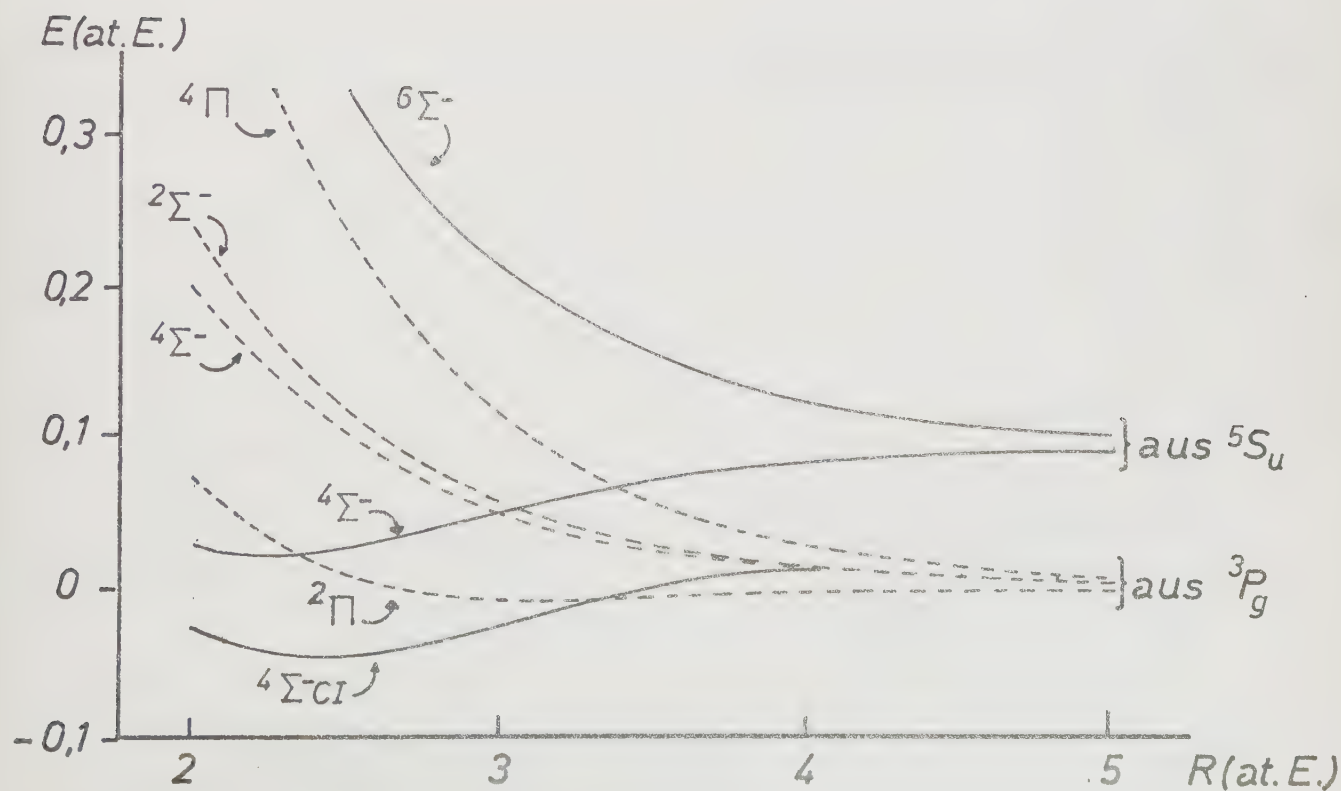
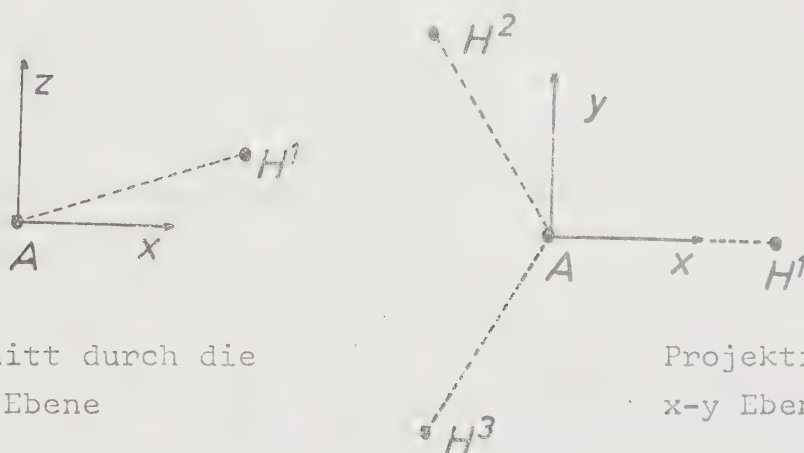


Abb. 8 : $E(R)$ für CH, Erwartungswert des Hamiltonoperators



Abb. 9 : Koordinatensystem für AlH_2 (Symmetrie C_{2v})



Schnitt durch die
x-z Ebene

Projektion auf die
x-y Ebene

Abb. 10 : Koordinatensystem für AH_3 (Symmetrie C_{3v})

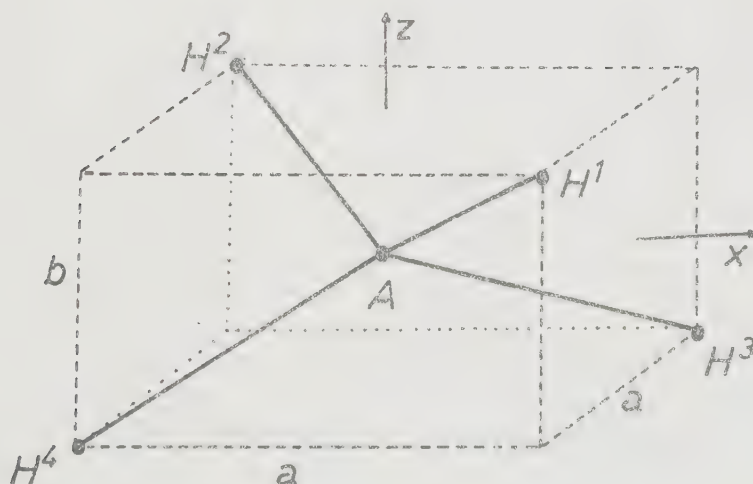


Abb. 11 : Koordinatensystem für AH_4 (Symmetrie D_{2d})

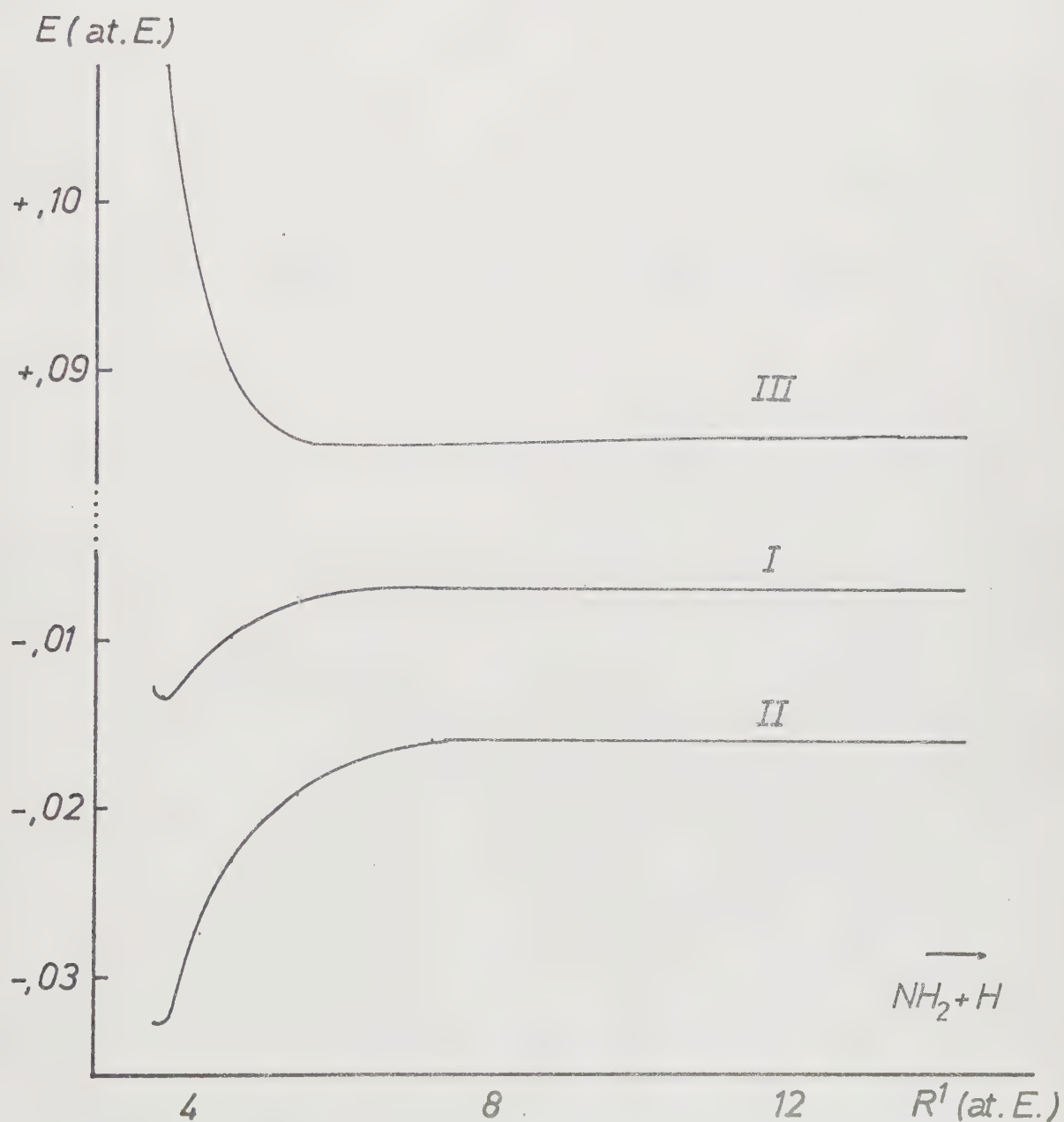


Abb. 12 : Reaktion $\text{NH}_3=\text{NH}_2+\text{H}$, I = Grundzustand aus $^4\text{S}_u$ von N,
 II = Grundzustand, CI 6 Funktionen aus $^4\text{S}_u$ und $^2\text{D}_u$ von N,
 III = angeregter Zustand, CI wie bei II

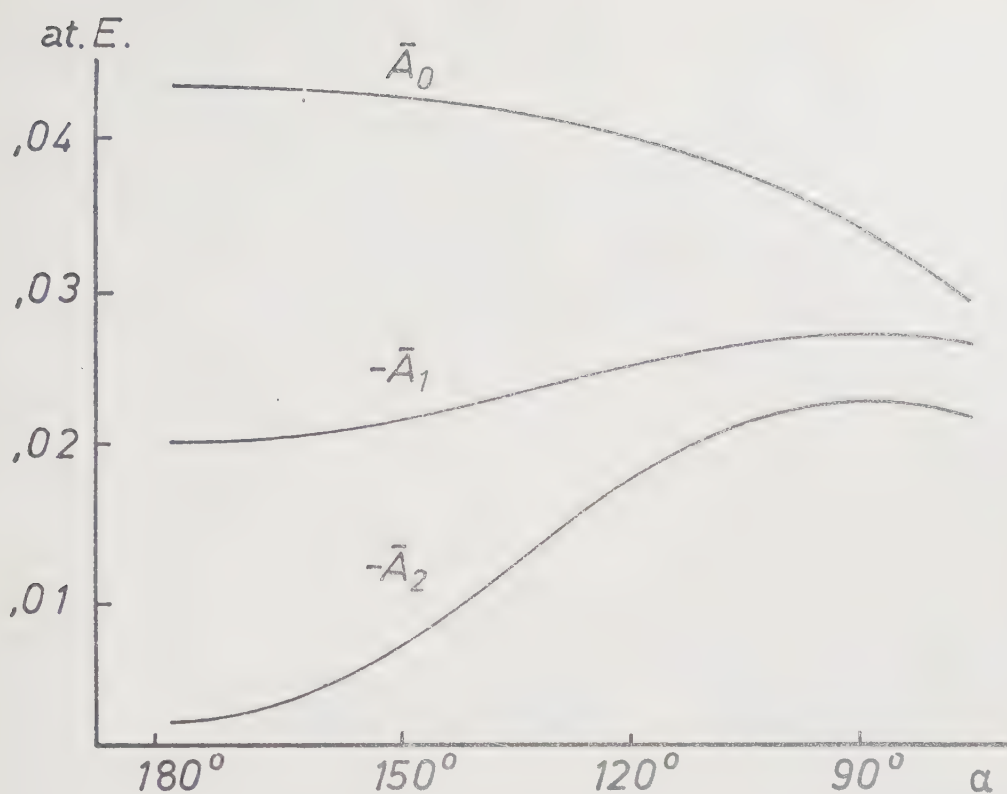


Abb. 13 : Winkelabhängigkeit des Coulombintegrals ($\bar{A}_0$) und der Austauschintegrale ($\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$) von CH_2 , $R=2.9$

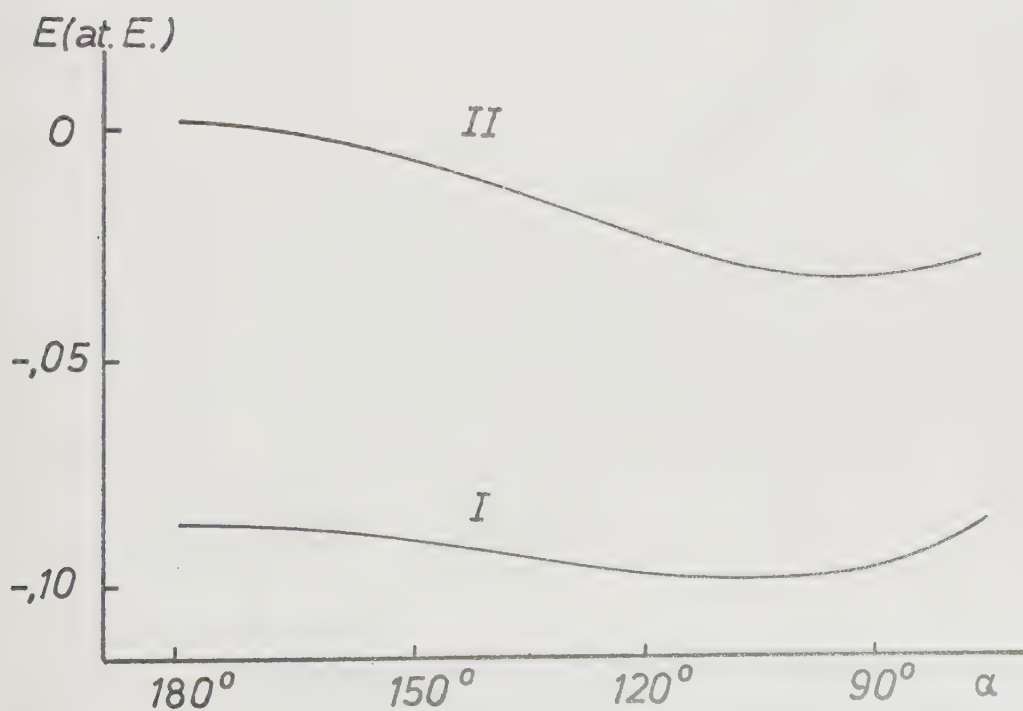


Abb. 14 : Winkelabhängigkeit der Energie des 1A_1 -Zustands. von CH_2 aus 3P_g von C, I = ohne innere Schalen von C, II = mit inneren Schalen. $R = 2.9$

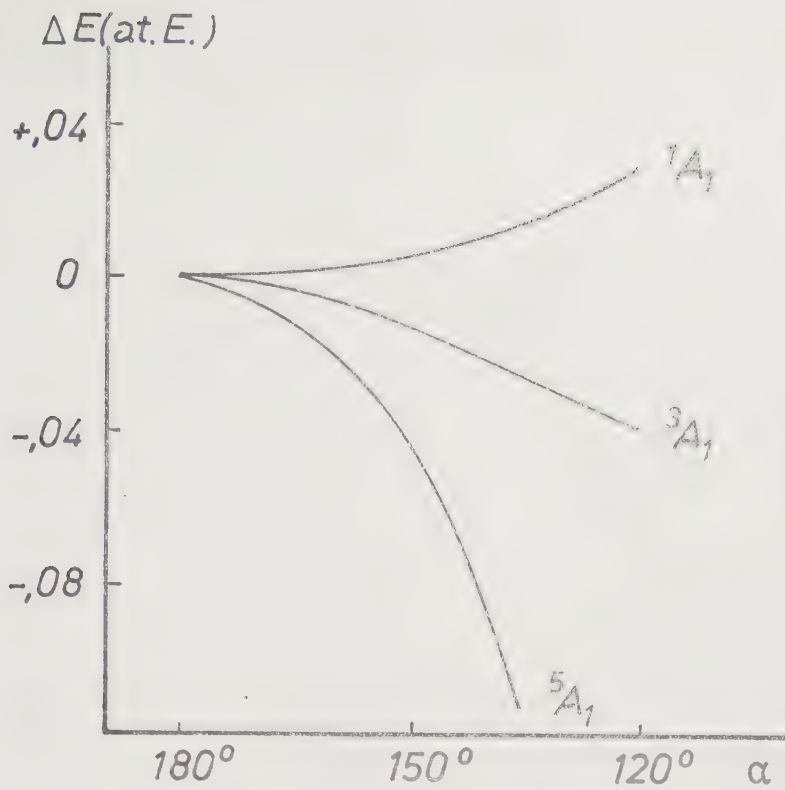


Abb. 15 : $\Delta E(\alpha) = E(\alpha) - E(180^\circ)$ für $A_1 - \Sigma_g^+$ Zustände von BeH_2 aus 3P_u von Be, $R=2.75$

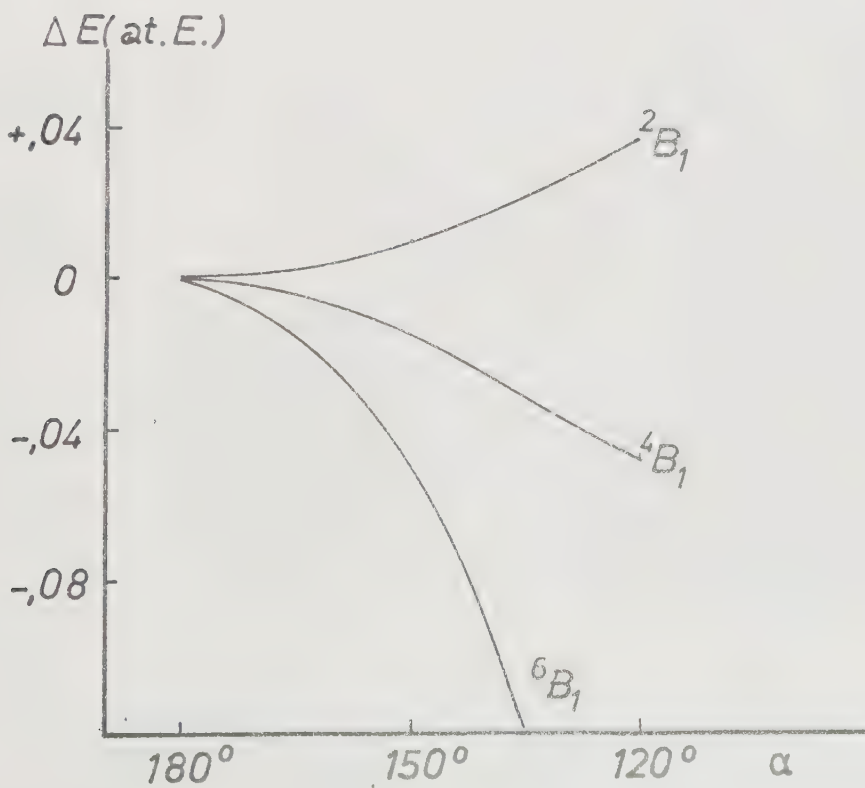


Abb. 16 : $\Delta E(\alpha) = E(\alpha) - E(180^\circ)$ für $B_1 - \Pi_u$ Zustände von BH_2 aus 4P_g von B, $R=2.50$

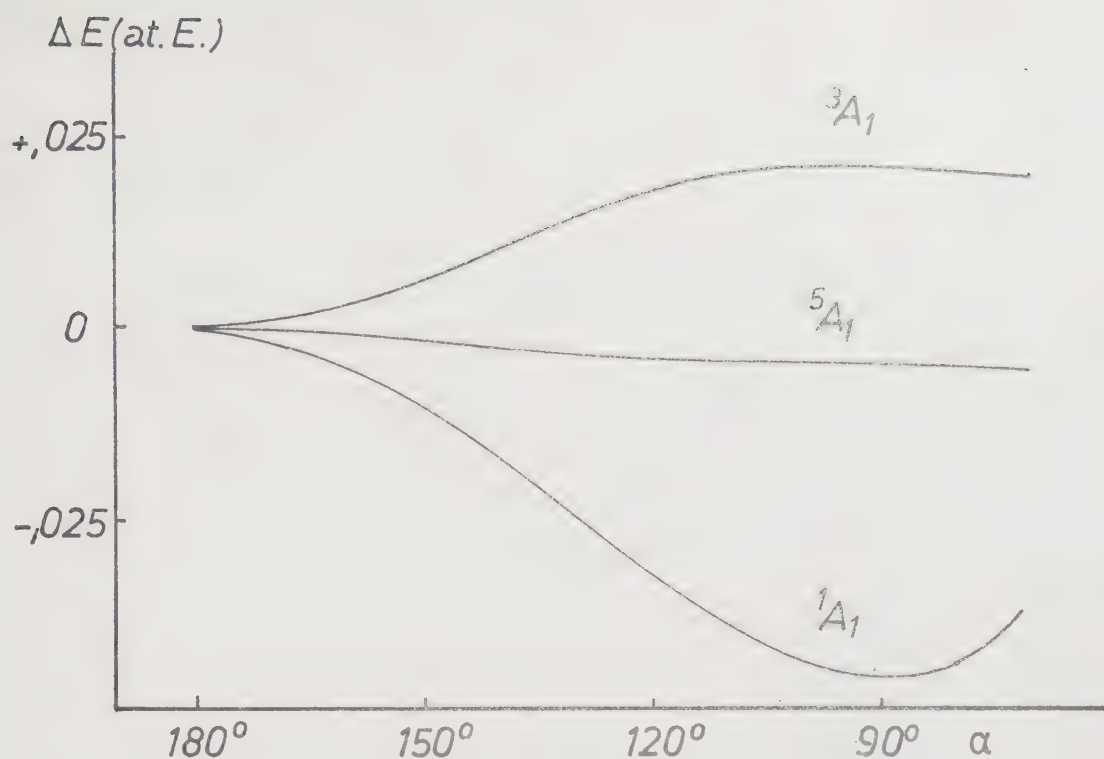


Abb. 17 : $\Delta E(\alpha) = E(\alpha) - E(180^\circ)$ für $A_1 - \Pi_u$ Zustände von CH_2 aus 3P_g von C, $R=2.90$

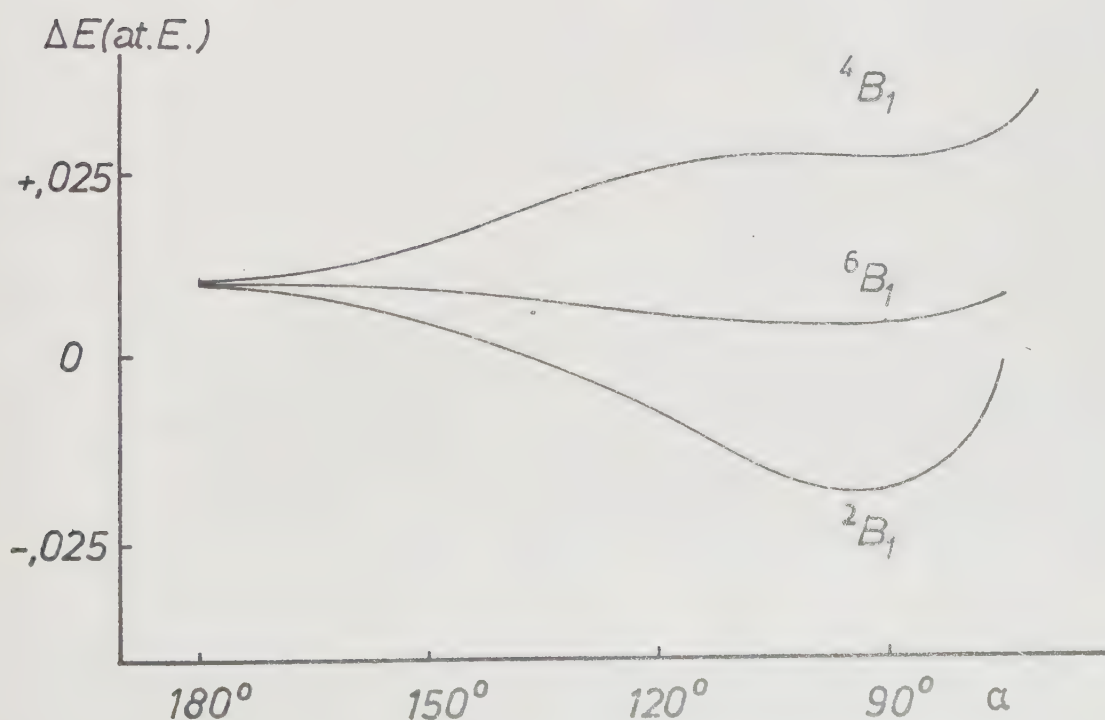


Abb. 18 : $\Delta E(\alpha) = E(\alpha) - E(180^\circ)$ für $B_1 - \Sigma_g^-$ Zustände von NH_2 aus 4S_u von N, $R=3.60$

Literaturverzeichnis

1. W.Heitler u. F.London, ZS.f.Phys. 44, 455 (1927)
2. W.Heitler, Handbuch der Radiologie VI,2 (Herausgeber E.Marx)
2.Auflage, Seite 485ff, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1934
3. G.Nordheim-Pöschl, Ann.Phys.(5) 26, 258, 281 (1936)
4. J.H.van Vleck u. A.Sherman, Rev.Mod.Phys. 7, 167 (1935)
5. K.Artmann, Z.Naturforschung 1, 426 (1946)
6. K.H.Hansen, Theor.Chim.Acta 3, 31 (1965) und 6, 437 (1966)
7. K.H.Hansen, Int.Journ.Quant.Chem. im Druck
8. W.Heitler, Int.Journ.Quant.Chem. 1, 13 (1967)
9. W.Moffitt, Proc.Roy.Soc.(London) A210, 245 (1957)
10. T.Arai, Revs.Mod.Phys. 32, 372 (1960)
11. F.A.Matsen, Advances in Quantum Chemistry (Editor P.O.Löwdin)
Vol.1 (1964), Academic Press, New York and London
12. M.Kotani et al., Tables of Molecular Integrals, Tokyo,
Maruzen Co. Ltd, 1963
13. E.Frenkel, ~~Medient an die Deutsche Forschungsgemeinschaft~~,
Februar 1967
14. S.Huzinaga, Journ.Chem.Phys. 42, 1293 (1965)
15. E.Clementi, Journ.Chem.Phys. 40, 1944 (1964)
16. F.Harris, Advances in Quantum Chemistry (Editor P.O.Löwdin),
Vol.3 (1967), Academic Press, New York and London
17. C.E.Moore, Atomic Energy Levels, Vol.1, Nat.Bur.Standards,
Washington 1949
18. G.Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, D.van Nostrand
Comp.Inc., New Jersey 1961
19. G.Herzberg, Spectra of Polyatomic Molecules, D.van Nostrand
Comp.Inc., New Jersey 1966

20. R.N.Dixon, Mol.Phys. 8, 201 (1964)
21. P.O.Löwdin, Phys.Rev. 97, 1474 (1955)
22. R.M.Erdahl, Dissertation 1966, Princeton
23. D.R.Davis and E.Clementi, IBMOL, Quantum Chemical Programm
Exchange (QCPE) 92
24. H.H.Michels, C.P.van Dine and P.Elliot, CEIG, QCPE 97
25. F.Prosser, GIVENS, QCPE 62.1
26. K.Helfrich, Dissertation 1966, Frankfurt
27. G.Herzberg and J.W.C.Johns, Proc.Roy.Soc.(London) A298,
142 (1967)

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. K.H.Hansen am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main ausgeführt. Herrn Prof. Hansen möchte ich für seine wertvollen Anregungen und die Hilfsbereitschaft danken, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erwiesen hat.

Dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. H.Hartmann, danke ich für die Möglichkeit, in seinem Institut zu arbeiten.

Für finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Am 2. September 1939 wurde ich in Waldsteinberg, Kreis Grimma (Sachsen) geboren. Meine Eltern sind Herr Dr. jur. Heinrich Frenkel und Frau Erika Frenkel, geb. Frenkel. Die Volksschule besuchte ich von 1945 - 48 in Hiltpoltstein (Oberfranken), anschließend für je ein Jahr das Gymnasium in Gräfenberg (Oberfranken) und Ansbach, und bis 1956 das Heinrich von Gagern-Gymnasium in Frankfurt am Main. Nach einem einjährigen Aufenthalt in Minneapolis (USA) als Stipendiant des American Field Service beendigte ich meine Schulzeit am Rudolf Koch-Gymnasium in Offenbach am Main, an dem ich im Februar 1959 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend absolvierte ich den einjährigen Wehrdienst.

Im Sommersemester 1960 begann ich das Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Juli 1962 bestand ich das Vordiplom und im Mai 1965 die Diplomprüfung. Meine Diplomarbeit über das Thema: "Zentralmodell für Pi-Elektronensysteme hoher Symmetrien dargestellt am Benzol" fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.H. Hansen am Institut für physikalische Chemie an. Seither arbeite ich unter Leitung von Herrn Prof. Hansen an meiner Dissertation.

Im September 1963 heiratete ich die Volksschullehrerin Monika Frenkel, geb. Schmidt. Unsere Tochter Beate ist drei Jahre alt.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren Czerny, Royen, Behrens, Franz, Haase, Wieland, Baer, Steinwedel, Dänzer, Beck, Schopper, Münster, Süßmann, Bilz, Hartmann und Hansen.

